

SÉRIE A, N° 1957

N° D'ORDRE :

2826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAO-TING HSU

Licencié ès Sciences

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — LA PYROLYSE DE L'UNDÉCANE EN PRÉSENCE ET EN
L'ABSENCE DE CATALYSEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mai 1941 devant la Commission d'examen.

- 4 JUIN 1941

MM. E. DARMOIS..... *Président.*

G. DUPONT.....

H. GAULT..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 1957

N° D'ORDRE :

2826

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PAO-TING HSU

Licencié ès Sciences
Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.

1^{re} THÈSE. — LA PYROLYSE DE L'UNDECANE EN PRÉSENCE ET EN
L'ABSENCE DE CATALYSEUR.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le mai 1941 devant la Commission d'examen.

MM. E. DARMOIS..... *Président.*

G. DUPONT..... } *Examineurs.*

H. GAULT..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1941

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.



H. LEBESGUE.
Émile PICARD.
Léon BRILLOUIN.
PÉCHARD.
FREUNDLÉR.
AUGER.
DANGEARD.
LESPIAU.

VESSIOT.
PORTIER.
MOLLIARD.
LAPICQUE.
G. BERTRAND.
Ch. FABRY
Léon BERTRAND.

WINTREBERT.
DUBOSQ.
BOHN.
RABAUD.
CAULLERY.
J. PERRIN.
E. CARTAN.

PROFESSEURS

Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	VILLEY.....	Mécanique physique et ex- périmentale.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	GARNIER.....	T Application de l'analyse à la géométrie.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chi- miques.	PÉRÈS.....	Mécanique théorique des fluides.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
L. BLARINGHEM ..	T Botanique.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DENJOY.....	T Géométrie supérieure.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	H. GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et phy- sique céleste.	CROZE.....	Recherches physiques.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T Théories chimiques.
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Ra- dioactivité.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T Physique (P. C. B.).	VALIRON ..	Mathématiques générales.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.).
M. JAVILLIER.....	T Chimie biologique.	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Cal- cul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	Jacques BOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Ra- dioactivité.
H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
FOCH.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES.....	Enseignement de Physi- que.
PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).	GRASSÉ.....	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
De BROGLIE.....	T Théories physiques.	PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.	BOULIGAND.....	Mathématiques.
LABROUSTE.....	Physique du Globe.	CHAUDRON.....	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire..... A. PACAUD.

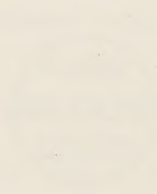
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.

A MON MAITRE

MONSIEUR HENRY GAULT

Professeur à la Sorbonne

Hommage de profonde gratitude.



1111 1111
1111 1111
1111 1111

1111 1111 1111 1111

A MES PARENTS

A MES FRÈRES ET A MES SŒURS

A MA FIANCÉE MADEMOISELLE V. LIOU

Témoignage de vive affection.



LA PYROLYSE DE L'UNDÉCANE EN PRÉSENCE ET EN L'ABSENCE DE CATALYSEUR

Par PAO-TING HSU

INTRODUCTION

La décomposition pyrogénée des hydrocarbures purs a donné lieu, surtout dans le cours de ces vingt dernières années, à de nombreuses et importantes recherches tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel.

En passant en revue les travaux effectués dans ce domaine, nous avons pensé qu'il pourrait être utile de chercher à relier les résultats obtenus, pour les premiers termes de la série des hydrocarbures saturés, par les nombreux chimistes américains ⁽¹⁾ qui se sont intéressés à ce problème, à ceux de H. Gault et ses collaborateurs ⁽²⁾ qui, eux, ont étudié la décomposition pyrogénée de termes élevés C_{16} de cette même série.

⁽¹⁾ Il suffit, pour se rendre compte de l'attention soutenue que les Américains ont attaché à ce problème, de voir la quantité de brevets déposés dans le but de préparer des carburants par polymérisation thermique d'hydrocarbures gazeux très souvent en présence de catalyseur et celle des travaux expérimentaux sur la pyrolyse des hydrocarbures inférieurs qui ont tendance à confirmer la théorie des radicaux libres de Rice.

⁽²⁾ Voir plus loin la note ⁽¹⁾ de la bibliographie de la pyrolyse de l'undécane.

Sur les conseils de H. Gault, nous avons initialement porté notre choix sur le *dodécane*, terme moyen de la série, que nous espérions préparer facilement par réduction profonde du *dodécanol*, à l'aide d'hydrogène sous pression, en présence de catalyseur. Or, nous avons constaté que l'hydrogénation du dodécanol dans les conditions expérimentales suivies, donnait naissance non pas à l'hydrocarbure saturé correspondant, c'est-à-dire au dodécane, mais bien à l'hydrocarbure saturé renfermant un atome de carbone de moins, c'est-à-dire à l'*undécane*.

L'undécane pouvant évidemment être substitué au dodécane pour l'étude que nous nous proposons de faire dans le domaine de la pyrolyse, nous l'avons définitivement adopté comme matière première.

Notre travail expérimental comporte donc, de ce fait, deux parties distinctes :

1. — *Préparation de l'undécane à partir du dodécanol et étude du mécanisme de sa formation.*

2. — *Pyrolyse de l'undécane.*

Nous avons effectué nos recherches dans le laboratoire de recherches de chimie organique du P. C. B. de l'Université de Paris, en 1938-1940, sous la direction de M. H. Gault, professeur à la Sorbonne, qui nous a donné toutes facilités au cours de notre travail.

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre respectueuse reconnaissance à notre cher Maître pour les conseils aussi précis que précieux qu'il nous a toujours prodigués et pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de montrer pour notre travail.

Nous remercions également M. le Chanoine L. Palfray, professeur de chimie organique à l'Institut Catholique de Paris, qui a bien voulu nous permettre d'utiliser son appa-

reillage d'hydrogénation sous pression pour l'étude de la pyrolyse du dodécanol.

Notre gratitude va à M. le professeur E. Darmois et à M. le professeur G. Dupont qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Nous adressons aussi nos remerciements à M. Délépine, membre de l'Institut, professeur du Collège de France et à M. Champetier, professeur de l'Institut de Chimie de Paris, qui ont bien voulu faire imprimer cette thèse aux *Annales de Chimie*.

Enfin nous tenons à exprimer à tous nos camarades de laboratoire notre plus amical souvenir.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DE L'UNDÉCANE PAR PYROLYSE DU DODÉCANOL

CHAPITRE PREMIER

BIBLIOGRAPHIE

Deux modes d'obtention seulement de l'undécane sont mentionnés dans la littérature, celui de Krafft et celui de Clemmensen.

Krafft ⁽¹⁾ obtient l'undécane par réduction soit de l'acide undécylique, soit du dichloro-undécane à l'aide de l'acide iodhydrique et du phosphore à 210°-240°.

Clemmensen ⁽²⁾ réduit la méthylnonylcétone par le zinc amalgamé et l'acide chlorhydrique.

A ces deux modes de formation, nous avons substitué une véritable méthode de préparation basée sur la pyrolyse du dodécanol qui nous a conduit, avec un excellent rendement, à l'undécane.

L'industrie livrant actuellement des mélanges d'alcools primaires obtenus par réduction des acides gras des glycérides naturels, nous avons pensé utiliser les termes définis de ces mélanges, après séparation soigneuse, comme matière première pour l'obtention des hydrocarbures saturés correspondants par hydrogénation directe en présence de nickel.

⁽¹⁾ F. KRAFFT, B. 15 (1882), 1697.

⁽²⁾ E. CLEMMENSEN, B. 46 (1913), 1841.

L. Palfray et J. Kandel ⁽¹⁾ ont antérieurement réussi, en effet, à hydrogéner directement en présence de nickel Raney à 270°, le *tétrahydroionol*, alcool secondaire il est vrai, en hydrocarbure saturé correspondant. Nous avons étudié l'application de cette méthode au dodécanol dans l'espoir d'obtenir le dodécane. Or, dès nos premiers essais, nous nous sommes aperçus que, dans les conditions mêmes d'hydrogénation établies par ces deux auteurs, le dodécanol se transforme à peu près quantitativement non pas en dodécane, C₁₂H₂₆, mais bien en undécane, C₁₁H₂₄, par scission d'un chaînon monocarboné.

A notre connaissance, seuls B. Wojcik et H. Adkins ⁽²⁾ ont signalé antérieurement un fait analogue : l'hydrogénation des alcools en C₁₂, C₁₄ et C₁₈ les a conduits, en effet, aux hydrocarbures renfermant un atome de carbone de moins. Ils n'ont toutefois pas donné de constantes physiques et ont cru pouvoir expliquer la dégradation de l'alcool en hydrocarbure par une *hydrogénolyse* génératrice de méthane :



Cette explication nous a paru insuffisante et incomplète. C'est pourquoi nous avons poursuivi nos recherches en vue d'élucider le mécanisme de la réaction.

DESCRIPTION DES APPAREILS

I. — Matières premières : Dodécanol.

Nous avons extrait le dodécanol du produit commercial, *Tapol* 26 ⁽³⁾, par distillation fractionnée à la colonne Wid-

⁽¹⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY et J. KANDEL, *C. R. Acad. Sc. France*, 203 (1936), 1376 ; J. KANDEL, *Idem*, 205 (1937), 63.

⁽²⁾ B. WOJCIK et H. ADKINS, *J. Am. Chem. Soc.* (1933), 1293.

⁽³⁾ Le *Tapol* 26 nous a été fourni par les Etablissements Lambert-Rivière grâce à l'entremise de M. Couleru et nous leur adressons nos vifs remerciements.

mer. Cet alcool a été identifié à la fois par ses constantes physiques et par l'un de ses dérivés : l'allophanate.

Dodécanol	E_{45}	F.	Densité (D_4^{20})	Indice de réfraction. (n_D^{20})
Trouvé . .	143.5	23.5	0,8302 (surfusion)	1,4425
Littérature ⁽¹⁾	143.5	24.0	0,8309	—

Dosage de carbone et d'hydrogène. — Subst. 0,1918; CO₂, 0,5426; H₂O, 0,2476. Trouvé o/o : C, 77,15; H, 14,34; O, 8,51. Calculé pour C₁₂H₂₆O : C, 77,42; H, 13,98; O, 8,60.

L'allophanate fond à 159.5 (littérature ⁽²⁾) : F. 159.5).

II. — Appareillage.

Nous avons utilisé l'appareil spécial de L. Palfray ⁽³⁾, qui permet de travailler, dans une atmosphère gazeuse convenablement choisie, sous des pressions variant de 1 à 300 kg. et à des températures comprises entre 0° et 300°. L'appareil comprend essentiellement un autoclave, un compresseur d'hydrogène avec cylindre-réservoir, un système de liaison élastique permettant à chaque instant l'enregistrement automatique, sur un même diagramme, de la température et de la pression, un moteur actionnant le dispositif d'agitation et enfin, un tube détendeur pour la prise de gaz.

Les gaz recueillis ont été analysés par la méthode de Lebeau et Damiens ⁽⁴⁾ sur une cuve à mercure.

⁽¹⁾ F. KRAFFT, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **16** (1883), 1718; SCHEUBLE, LOBL, *Monat. für Chem.*, **25** (1904), 348.

⁽²⁾ A. BEHAL, *Bull. Soc. Chim. France*, **25** (1919), 477.

⁽³⁾ L. PALFRAY, *Bull. Soc. Chim. France*, **3** (1936), 508.

⁽⁴⁾ P. LEBEAU et DAMIENS, *C. R.*, **156** (1913), 144, 325 et 557; *Ann. de Chim.*, **8** (1917), 221-264; *Bull. Soc. Chim. France*, **25** (1924), 489; *Chim. et Ind.*, n° 61 (1925), 236; *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1926), 47; *Chim. et Ind.*, **14** (1928), 10; P. LEBEAU et Ch. BEDEL, *C. R.*, **179** (1924), 108.

III. — Essais sous pression.

A. — *Pyrolyse du dodécanol en milieu hydrogène en présence de nickel Raney.*

Neuf essais ont été effectués à diverses températures variant de 150° jusqu'à 285° et à des pressions variant entre 1 et 120 kg., le catalyseur étant un nickel Raney préparé selon les indications données par J. Bougault (1). Pour chacun de ces essais, on utilise environ 3 g. de nickel pour 100 g. de dodécanol.

Nous avons toujours mis en œuvre la même quantité de dodécanol : 100 g., sauf dans le premier essai : 700 g.

Le poids total des produits recueillis ne coïncide pas toujours exactement avec le poids initial, en raison de légères fuites qui peuvent se produire dans l'appareil d'hydrogénation. La durée d'agitation a été de 3 à 4 heures au rythme de 150 oscillations par minute. L'opération terminée, on laisse refroidir l'autoclave jusqu'à la température initiale, ce qui permet de déterminer la variation de pression entre le début et la fin de l'opération.

Les gaz sont recueillis dans un gazomètre et analysés de suite. La fraction liquide est, sauf le cas de fuites, constituée par deux couches, l'une aqueuse et l'autre huileuse, que l'on sépare par décantation. La couche huileuse est séchée sur sulfate de sodium anhydre et distillée sous 15 mm. de mercure. On recueille les fractions suivantes :

1. Undécane brut	80°- 83°
2. Fraction intermédiaire	83°-141°
3. Dodécanol non entré en réaction	141°-145°
4. Résidu	> 145°

(1) J. BOUGAULT, E. CHATTELAINE et P. CHARRIER, *Bull. Chim. France*, 5 938), 1699.

La fraction 1 est constituée presque exclusivement par de l'undécane. Pour éliminer les traces d'eau et d'alcool qu'elle peut retenir, on la chauffe à douce ébullition sur sodium pendant 2 heures, puis distille dans le vide. On recueille de l'undécane pur et il reste un faible résidu. Ce résidu n'est autre chose que le dérivé sodé du dodécanol. Nous avons réuni le résidu de plusieurs essais et l'avons traité par l'acide sulfurique à 10 o/o. Après lavage et extraction à l'éther, le liquide éthéré est séché sur sulfate de sodium et distillé. Nous avons récupéré ainsi de nouveau une petite quantité de dodécanol.

Dans aucun des essais effectués, on n'a constaté la formation de dodécane dont le point d'ébullition est sensiblement plus élevé : E_{45} 98°.

La fraction 3 est formée essentiellement par l'alcool de départ, mais nous avons pu y déceler, par la réaction colorée spécifique que cette fraction nous a donnée avec la fuchsine décolorée, la présence de petites quantités d'un aldéhyde qui n'est autre que le *dodécanal*.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau 1).

Remarques.

1° Action de divers facteurs sur le rendement :

a) Le rendement augmente avec la température et il est presque quantitatif à 285° ;

b) Une augmentation de pression favorise la réaction. A la pression ordinaire et à la température de 150°, le rendement est sensiblement nul ;

c) Pour une température déterminée, le rendement augmente avec la durée du chauffage.

2° Analyse des gaz :

Nous avons constaté la présence du gaz carbonique et du méthane dont la formation s'accorde avec la dégradation observée du dodécanol en undécane. D'autre part, la présence du gaz carbonique prouve la résistance à l'hydrogénation de ce gaz dans les conditions suivies (voir p. 15).

TABLEAU 1. — *Hydrogène et nickel.*

1	285	100	3	700	560	30	90	6	25	10	83,5	Les fractions intermédiaires peuvent être fractionnées à nouveau en hydrocarbure et en alcool CO ₂ , CH ₄ »
2	220	80	3	100	80	3	62,5	5,5	5,5	60		
3	240	100	20	100	93		95		5	90		
4	150	100	4	100	36		10		85	13		
5	150	1	4	100	60		4	25	66	6		
6	265	26	4	100	18		82		18	85		
7	275	100	4	100	22		90	5	5	92		
8	275	120	4	100	83	3	90	13	61	13		
9	180	45	4	100	89		10					

TABLEAU 2. — *Azote et nickel.*

10	180	20	4	100	95		29,5	22	45	3,5	34	CO ₂ , CH ₄
11	250	100	4	100	67		85		7	8	89	
12	250	100	4	100	67		75,5	4	5	15,5	78	

TABLEAU 3. — *Azote avec nickel résiduel des expériences précédentes.*

13	245	45	3	100	80		65,5	17	7,5	10	67	l'ordre de la quantité du nickel restant en g.
14	245	75	3	100	95		46	0,5	32,5	21	50,6	
15	245	75	3	100	90		35		50	15	38	
16	245	74	3	100	96		18,5		57	24,5	21	
17	250	75	3	100	92		15		65	20	19	

B. — *Pyrolyse du dodécanol en milieu azote.*

Les résultats obtenus au cours des essais qui viennent d'être décrits ne permettent pas d'affirmer que l'hydrogène joue un rôle effectif dans la réaction observée du passage du dodécanol à l'undécane, cette réaction pouvant tout aussi bien être envisagée comme une simple pyrolyse ayant pour effet de détacher de la chaîne initiale du dodécanol un chaînon monocarboné. Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons entrepris une série d'essais dans lesquels nous avons étudié le comportement du dodécanol dans une atmosphère inerte, en fait l'*azote*, et, hors cette substitution de l'azote à l'hydrogène, dans les conditions expérimentales identiques aux précédentes.

a) *Pyrolyse en présence de nickel Raney.* — Nous résumons les résultats dans le tableau II (voir tableau de la page 9). Nous avons toujours isolé le même hydrocarbure, l'undécane, avec les mêmes rendements. Dans les gaz, le méthane et le gaz carbonique ont été décelés. D'autre part, l'azote n'intervenant pas dans la réaction, l'augmentation de pression en fin d'opération permet de déterminer directement la quantité de gaz produit.

b) *Pyrolyse en l'absence de nickel.* — Ayant, dans les essais précédents, obtenu le même hydrocarbure, nous nous sommes proposé de vérifier si la réaction s'effectue en l'absence de nickel, l'absence totale de ce métal étant d'ailleurs vraisemblablement irréalisable en raison des difficultés de nettoyer l'appareil ayant contenu du nickel. Nous avons opéré comme précédemment, mais cette fois sans introduire de nickel, dont la quantité va, de ce fait, en décroissant après chaque opération.

Nous résumons les résultats obtenus dans le tableau III.

Des deux groupes d'essais précédents, il résulte que :

1° L'hydrogène ne joue aucun rôle primordial et que la

réaction se ramène à une pyrolyse indépendante de l'atmosphère où elle s'effectue ;

2° Le rendement en undécane diminue lorsque la quantité de nickel diminue. Dans les gaz, le gaz carbonique et le méthane, aussi bien que l'oxyde de carbone ont été trouvés. La présence d'oxyde de carbone — et l'absence de formol — nous ont amené à rejeter l'interprétation de la réaction selon l'une ou l'autre des relations suivantes :



ou :



(Ici R étant $C_{11}H_{23}$).

D'autre part, l'azote n'intervenant pas dans la réaction, l'augmentation de pression en fin d'opération permet de déterminer directement la quantité de gaz produits. Le calcul peut être établi comme suit :

Appelons P_i la pression initiale et V_i le volume correspondant, P_f la pression finale et V_f le volume correspondant, enfin V le volume de l'autoclave (2 litres environ) et P la pression atmosphérique ; nous pouvons écrire :

$$P_i V = P V_i, \quad P_f V = P V_f$$

et l'augmentation du volume des gaz :

$$V_f - V_i = \frac{P_f V}{P} - \frac{P_i V}{P} = \frac{(P_f - P_i) V}{P} = (P_f - P_i) 2.$$

Citons comme exemple (essais n° 16) :

$$P_i = 74 \text{ kg.} \quad P_f = 76 \text{ kg.}$$

L'augmentation du volume des gaz est donc :

$$(V_f - V_i) 2 = (76 - 74) 2 = 4 \text{ litres.}$$

Comme le rendement en undécane est de 21 o/o, si nous

admettons que la relation (1) soit exacte, le volume des gaz sera :

$$\frac{2 \times 22.4}{156} \times 100 \times \frac{21}{100} = 6 \text{ l. } 3.$$

L'augmentation de volume réelle est donc un peu plus faible que celle de la théorie, mais elle confirme un dégagement de gaz dans la réaction.

IV. — Essais à pression ordinaire.

A. — *Distillation du dodécanol en l'absence de nickel Raney.*

Le dodécanol distille à la pression ordinaire (763 mm.) entre 254° et 257° (température non corrigée) sans la moindre décomposition. L'alcool distillé ne recoloré pas la solution de fuchsine décolorée.

B. — *Pyrolyse du dodécanol en présence de nickel Raney.*

A 60 g. de dodécanol, on ajoute 5 g. de nickel Raney et l'on chauffe à reflux le mélange, au bain de sable, pendant 4 heures, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Le liquide traité dégage une odeur nette d'aldéhyde supérieur. Après filtration, on distille sous 15 mm. de mercure et recueille les fraction suivantes :

1. 40°-130°	5 g.
2. 130°-145°.	52 g.
3. Résidu et perte.	3 g.

La fraction 1 est portée ensuite à l'ébullition sur sodium, puis distillée. On recueille 4 g. 5 d'undécane.

La fraction 3 colore presque immédiatement en violet la

solution de fuchsine décolorée. Cette fraction est traitée par la solution commerciale de bisulfite de sodium en chauffant légèrement au bain-marie. Il se forme des cristaux blancs, à l'aspect gras, d'une combinaison bisulfitique, à partir de laquelle nous avons pu isoler l'*aldéhyde laurique* par un traitement à l'acide chlorhydrique dilué et une extraction à l'éther.

Cet aldéhyde lui-même fond à 44° (Littérature ⁽¹⁾), F. = $44^{\circ}5$) et sa semi-carbazone fond à 101° (Littérature ⁽²⁾), F. = $101^{\circ}5$ - $102^{\circ}5$).

Remarques.

1. Ces résultats nous montrent que, comme on pouvait s'y attendre, la pression ne joue pas un rôle capital dans la réaction de pyrolyse du dodécanol. Toutefois, une augmentation de pression permet de chauffer à une température plus élevée qui facilite la réaction.

2. L'opération a été faite dans un ballon de verre et sans agitation et, de ce fait, le rendement est faible, mais l'identification nette de l'aldéhyde laurique rend cet essai particulièrement intéressant.

3. Nous signalons ici les travaux d'A. Halasz ⁽³⁾ qui a pu déterminer d'une façon plus précise les conditions de déshydrogénation des alcools gras aliphatiques en présence de nickel réduit comme catalyseur, pour obtenir l'aldéhyde correspondant, et spécialement l'aldéhyde laurique.

V. — Mode de préparation de l'undécane.

En nous basant sur les essais précédents, nous avons mis au point un mode de préparation de l'undécane à partir du dodécanol que nous décrivons ci-après :

Le dodécanol obtenu par distillation fractionnée des

(¹) Cf. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **43**, 1414.

(²) SCHMID et collaborateurs, *Zentralblatt*, **1** (1904), 1264.

(³) A. HALASZ, *C. R. Acad. Sc. France*, 209 (1939), 1000.

alcools gras techniques est soumis à la pyrolyse sous pression et en présence de nickel Raney : 500 g. de dodécanol sont introduits dans l'autoclave et additionnés de 15 g. environ de nickel Raney. La suspension est chauffée à 280° pendant 3 heures sous une pression de 100 kg. dans une atmosphère d'azote.

On laisse refroidir. Le liquide obtenu est filtré, séparé du nickel par filtration, et décanté, s'il y a lieu, pour séparer le peu d'eau formée. La couche huileuse est ensuite soumise à une distillation préliminaire afin de séparer grossièrement l'undécane du dodécanol non transformé. On recueille une fraction importante avant 130° sous 15 mm. Le résidu constitué essentiellement par du dodécanol peut être réemployé.

On chauffe ensuite cette fraction contenant plus de 90 o/o d'undécane, avec 5 g. de sodium métallique à douce ébullition pendant 2 à 3 heures, dans un ballon portant un tube latéral Vigreux de 10 cm. de longueur.

Après ce chauffage, on s'assure qu'il reste un excès de sodium dans le fond du ballon de manière que la transformation en dérivé sodé de la petite quantité de dodécanol non transformé soit complète. On procède ensuite dans le même appareil à la distillation fractionnée. La fraction recueillie entre 81°-81°5 sous 15 mm. de mercure est constituée par de l'undécane pur.

En partant de 500 g. de dodécanol, nous avons recueilli 385 g. d'undécane pur. Le rendement est de 93 o/o.

VI. — Identification de l'undécane obtenu.

L'undécane obtenu précédemment possède les propriétés physiques suivantes :

Undécane	Trouvé	Littérature (1)
Point d'ébullition E_{15} .	81°-81°5	81°
» » E_{760} .	194°5	193°-195° (sous pression ordinaire)

(1) F. KRAFFT, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 15 (1882), 1697 ; A. L. WARD et S. S. KURTZ, *Ind. Eng. Chem.*, (15, oct. 1938), 560.

Undécane	Trouvé	Littérature (1)
Poids moléculaire (par cryoscopie dans benzène)	154	156
Indice de réfraction (n_D^{20}).	1,4181	1,4173
Réfraction moléculaire	52,998	52,87 (calculé)
Densité (D_4^{20})	0,7403	0,7404

Dosage de carbone et d'hydrogène. — Subst. 0,2327 ; CO_2 , 0,7215 ; H_2O , 0,3255. Trouvé o/o : C, 84,56 ; H, 15,54. Calculé pour $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$: C, 84,62 ; H, 15,38.

C'est un liquide limpide, assez fluide, à odeur de pétrole. Il ne décolore pas la solution de brome. Les alcalis et les acides peu concentrés sont sans action sur lui.

VII. — Conclusions.

1. La formation de l'undécane à partir du dodécanol résulte d'une pyrolyse et non pas d'une *hydrogénolyse*. L'hydrogène ne joue qu'un rôle secondaire en hydrogénant en méthane l'oxyde de carbone résultant de la dissociation pyrogénée du dodécanol en présence de nickel.

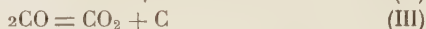
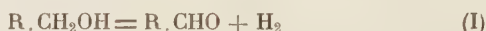
2. Le rendement de la réaction de pyrolyse augmente avec la température, la quantité de nickel utilisé et la durée du chauffage.

3. Le mécanisme est, selon nous, le suivant : l'alcool se déshydrogène, en donnant l'aldéhyde correspondant et l'hydrogène (I), et cet aldéhyde se décompose, d'après P. Sabatier et Sendéréns (2), en oxyde de carbone et hydrocarbure renfermant un atome de carbone de moins (II). L'oxyde de carbone se transforme en anhydride carbonique et en méthane, surtout sous pression élevée, selon les réac-

(1) Voir note page précédente.

(2) P. SABATIER et J. B. SENDÉRENS, *C. R. Acad. Sc. France*, 136 (1903), 738 et 921.

tions (III) et (IV), grâce à l'hydrogène libéré dans la première phase de la réaction ⁽¹⁾ :



Nous avons donc pu obtenir avec cette méthode un hydrocarbure aliphatique à chaîne droite en partant d'un alcool renfermant un atome de carbone de plus. Cette méthode commode a, d'ailleurs, l'avantage de donner un produit très pur avec un rendement presque quantitatif.

⁽¹⁾ P. SABATIER et J. B. SENDÉRENS. *C. R. Acad. Sc. France*, **134** (1902), 514 et 689.

DEUXIÈME PARTIE

PYROLYSE DE L'UNDÉCANE

CHAPITRE II

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie relative à la dissociation pyrogénée des hydrocarbures est extrêmement abondante et le nombre des brevets pris sur le « cracking » est voisin de mille. Notre travail se relie aux recherches entreprises par H. Gault et ses collaborateurs ⁽¹⁾ qui ont déjà rassemblé une bibliographie des publications faites jusqu'en 1928. Aussi pour cette période nous contenterons-nous de ne citer que très brièvement les travaux les plus importants. Pour la période qui

⁽¹⁾ H. GAULT, La dissociation pyrogénée des hydrocarbures. *Bull. Soc. Chim. France*, 35 (1924), 318 ; 44 (1928), 367.

H. GAULT et F. A. HESSEL, La dissociation pyrogénée de l'hexadécane. *C. R.*, 178 (1924), 1562 ; *Ann. de Chim.*, 2 (1924), 319.

H. GAULT et Y. ALTCHIDJIAN, Sur la dissociation pyrogénée des hydrocarbures acycliques. *Bull. Soc. Chim.*, 36 (1924), 1455.

H. GAULT et Y. ALTCHIDJIAN, La dissociation pyrogénée de l'hexadécane. *Ann. de Chim.*, 2 (1924), 209.

H. GAULT et A. SZAYANA, La dissociation de l'octane normal et de l'octène. *Bull. Soc. Chim.*, 37 (1925), 1131 ; 39 (1926), 362.

H. GAULT et LOUIS, La dissociation du dodécène. *Bull. Soc. Chim.*, 39 (1926), 363.

H. GAULT et D. BARGMANN, La dissociation pyrogénée de l'hexadécane et de l'hexadécène sous pression. *Bull. Soc. Chim.*, 39 (1926), 363 ; *Ann. Comb. Liq.*, 1 (1926), 77.

H. GAULT et R. SIGWALT, La dissociation de l'hexadécane en présence de catalyseurs. *Ann. Comb. Liq.*, 2 (1927), 309.

H. GAULT et H. GOLDTHROPE, La dissociation pyrogénée de l'hexadécène en présence de catalyseurs. *Ann. Comb. Liq.*, 3 (1928), 219.

suit nous nous efforcerons de donner une littérature plus détaillée.

La présente bibliographie se propose de donner un aperçu général sur l'étude de la pyrogénéation des hydrocarbures acycliques saturés.

Rappelons d'abord quelques grands noms de l'histoire chimique. Ce fut Berthelot ⁽¹⁾ qui, malgré les observations faites par Faraday (1825), Sillimann (1855), Marchand (1860) et Buff et Hoffman (1860) sur la décomposition et la transformation sous l'action de la chaleur soit des huiles, soit des hydrocarbures, a émis la première théorie générale relative aux réactions thermiques des hydrocarbures, après avoir étudié en 1864-1867 les réactions de pyrogénéation de certains hydrocarbures saturés et éthyléniques. Se basant sur les résultats obtenus, il explique le mécanisme si complexe de la formation générale des hydrocarbures par les trois phénomènes suivants :

- 1° Condensation moléculaire et décomposition inverse ;
- 2° Combinaison directe des hydrocarbures avec l'hydrogène et décomposition inverse ;
- 3° Combinaison directe des hydrocarbures les uns avec les autres et décomposition inverse.

Pour expliquer la dégradation et la reconstitution de tous ces hydrocarbures, Berthelot admet la présence d'acétylène qui, aussitôt formé, devient l'origine de toute une série de condensations successives et de transformations en hydrocarbures saturés et non saturés, en ses homologues et en hydrocarbures aromatiques.

Cette idée d'accorder un rôle prépondérant à l'acétylène n'a pas été intégralement admise par les auteurs qui ont poursuivi ces recherches et les opinions les plus diverses ont été énoncées ⁽²⁾.

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, **9** (1866), 469 ; **12** (1867), 147.

⁽²⁾ Voir la thèse de Y. Z. ALTCHIJAN, *Thèse de Strasbourg* (1924), 5 et 6.

Vohl ⁽¹⁾ étudiant la décomposition thermique de trois hydrocarbures $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$ et $C_{15}H_{32}$, isolés du pétrole américain, constate que $C_{15}H_{32}$ a été transformé en $C_{10}H_{22}$ et le reste de la fraction C_5H_{10} en C_2H_2 , C_2H_4 et CH_4 .

Cette théorie simplifie beaucoup trop le mécanisme de la décomposition et ne peut pas être retenue du fait que l'auteur n'a pas tenu compte des produits intermédiaires formés.

Young ⁽²⁾, dans son étude de l'action de la chaleur et de la pression sur la paraffine, précise que dans la fraction inférieure, les proportions des hydrocarbures acycliques saturés et non saturés sont sensiblement égales.

Armstrong et Miller ⁽³⁾ étudiant les produits formés lors de la fabrication de gaz à partir du pétrole, envisagent la possibilité de la formation du benzène en raison des petites quantités d'acétylène présent.

Norton et Andrews ⁽⁴⁾ se sont livrés à des recherches sur la dissociation pyrogénée de l'hexane, de l'iso-hexane et du pentane à la température de 600°-700°. Ils ont constaté que l'hexane se dissocie à partir de 600° et ils ont noté, à 700°, une formation abondante de gaz saturés et de propylène.

Norton et Noyes ⁽⁵⁾ attribuent la formation du benzène à la présence de l'éthylène.

Vivian B. Lewes ⁽⁶⁾ soumettant l'éthane à l'action pyrogénée de la chaleur, montre que même au-dessous de 900°, cet hydrocarbure se décompose en hydrogène et hydrocarbures non saturés.

F. Haber ⁽⁷⁾ étudie la décomposition pyrogénée de l'hexane. Il montre que dans la série acyclique, l'affi-

(1) H. VOHL, *Dingler Polytech. J.*, **177** (1865), 58.

(2) YOUNG, *Proc. Roy. Soc.*, **9** (1871), 370.

(3) ARMSTRONG et MILLER, *J. Chem. Soc.*, **49** (1886), 74 et 85.

(4) NORTON et ANDREWS, *Am. Chem. J.*, **8** (1882), 2.

(5) NORTON et NOYES, *Am. Chem. J.*, **8** (1886), 1-9.

(6) VIVIAN, B. LEWES, *Proc. R. Soc.*, **55** (1894), 95.

(7) F. HABER, *B.*, **29** (1896), 2691.

nité C — H est plus forte que l'affinité C — C, au contraire de ce que l'on observe dans la série aromatique. Il constate que la molécule d'hydrocarbure se scinde, sous l'action de la chaleur, à l'extrémité de la chaîne carbonée en même temps qu'un réarrangement des atomes d'hydrogène se produit de telle manière que le terme plus lourd contient toujours une double liaison alors que l'hydrocarbure initial n'en renferme pas.

En chauffant l'hexane pendant 20 secondes à 600°-800°, Haber ne recueille qu'une faible quantité d'hydrogène. Il en conclut que la fixation d'hydrogène sur les hydrocarbures non saturés est insignifiante et qu'il n'y a pas équilibre entre les réactions de décomposition et recombinaison. Entre 900° et 1000°, les gaz libérés contiennent de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène, du benzène et des traces d'autres hydrocarbures. Toutefois il n'admet pas que le benzène se forme directement à partir de l'hexane.

Worstall et Burwell ⁽¹⁾ ont étudié la décomposition de l'heptane et de l'octane à 900°. Les produits obtenus sont principalement des hydrocarbures éthyléniques, le méthane, l'acétylène et des hydrocarbures aromatiques. Ils n'ont émis aucune hypothèse sur le mécanisme de ces réactions.

Bone et Jerdan et Bone et Coward ⁽²⁾ publient les résultats de leurs recherches sur la décomposition des hydrocarbures inférieurs, notamment CH₄ et C₂H₄, à la température de 800°. Voici leurs conclusions :

1° Le méthane est le plus stable des hydrocarbures. A haute température, il se dissocie en carbone et hydrogène à la suite d'une réaction de surface. La décomposition de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane, au contraire, n'est pas une réaction de surface ;

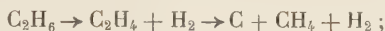
2° Au-dessus de 800°, l'hydrogénation directe de restes

⁽¹⁾ WORSTALL et BURWELL, *Am. Chem. J.*, **29** (1897), 841.

⁽²⁾ BONE et JERDAN, *Proc.* **47** (1901), 164 ; BONE et COWARD, *J. Chem. Soc. London*, **93** (1908), 1197.

hydrocarbonés tels que >CH , >CH_2 et $-\text{CH}_3$ intervient;

3° Il est impossible de formuler une équation qui traduise d'une manière simple ces diverses réactions. Cependant il est possible de donner une représentation écrite pour un intervalle de temps extrêmement restreint, par exemple :



4° Le premier effet de la température sur C_2H_6 et C_2H_4 est de mettre en liberté les restes hydrocarbonés >CH_2 et >CH qui peuvent soit former $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ et $\text{CH} \equiv \text{CH}$, soit se dissocier en C et H, soit même s'hydrogéner en CH_4 . Ces trois actions peuvent se manifester simultanément.

Hempel (1) étudiant un gasoil passant dans un tube de fer à 700° et 800°, décèle dans les gaz de grandes quantités de méthane. Il en conclut que la dissociation se produit principalement par groupe d'un ou deux atomes de carbone. Les vues d'Hempel concordent avec celles d'Haber.

Engler (2) publie les résultats de ses recherches sur la dissociation de quelques hydrocarbures saturés, tirés d'une huile américaine, à des températures comprises entre 450° et 490°. Il constate que la fraction correspondant aux hydrocarbures C_9H_{20} jusqu'à $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ libère 4 o/o d'hydrogène à 490°-500°, celle qui correspond jusqu'à C_{11} à C_{13} libère 3 o/o à 490° et celle qui correspond à C_{14} jusqu'à C_{16} libère 2,6 o/o à 490°. Parallèlement, l'heptane libère 0,9-3,6 o/o d'hydrogène à 490° et l'octane 3,6 o/o à 490°.

Lebedev et Merezhkowski (3) attribuent la formation des hydrocarbures cycliques à la polymérisation d'un certain nombre d'hydrocarbures non saturés. Selon toute vraisemblance, les hydrocarbures éthyléniques qui se forment au

(1) HEMPEL, *J. Gasbel.* (1910), 35, 77, 101, 137 et 155.

(2) ENGLER, *Die Chem. und Physik des Erdöls* (Leipzig) (1913), 574.

(3) S. V. LEBEDEV et R. K. MERZHKOWSKI, *J. Chem. Phys. Russ.*, 45 (1913), 1249-1388.

cours de la pyrogénéation se transforment en hydrocarbures hydroaromatiques qui, à leur tour, donnent des hydrocarbures aromatiques et des composés de moins en moins hydrogénés.

Egloff et Twomey ⁽¹⁾ étudient l'influence de la température sur la composition des huiles craquées. Ils arrivent à la conclusion suivante : les hydrocarbures saturés acycliques se transforment successivement en oléfines correspondants à température relativement basse, puis en aromatiques à température supérieure.

Egloff ⁽²⁾ considère comme à peu près certain que tous les hydrocarbures acycliques saturés peuvent être transformés en hydrocarbures aromatiques, même le plus stable de tous, le méthane.

Zanetti ⁽³⁾ étudie la décomposition pyrogénée d'une fraction propane-butane provenant de gaz naturel. Il montre : 1° que la fraction propane-butane est décomposée à haute température en donnant de l'hydrogène, des hydrocarbures non saturés, surtout l'éthylène et le butène, et des hydrocarbures aromatiques ; 2° que le pourcentage des hydrocarbures non saturés augmente jusqu'à 750°, puis diminue à mesure que la température s'élève. Il a répété le même travail avec Leslie ⁽⁴⁾ sur un mélange éthane-propane.

Egloff et Moore ⁽⁵⁾ en faisant passer les diverses fractions d'une huile de pétrole dans un tube chauffé à 700° concluent que les hydrocarbures d'un pétrole à point d'ébullition compris entre 200°-250° et de formule empirique $C_{12}H_{26}$ et $C_{15}H_{32}$ sont plus stables que les autres hydrocarbures acycliques saturés homologues, et que le méthane est le plus stable de tous les hydrocarbures.

Davidson ⁽⁶⁾ poursuivant les travaux de Zanetti, explique

⁽¹⁾ EGLOFF et TWOMEY, *Met. and Chem. Eng.*, **14**, (1916) 247.

⁽²⁾ EGLOFF, *Met. and Chem. Eng.*, **15** (1916), 692.

⁽³⁾ ZANETTI, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8** (1916), 624.

⁽⁴⁾ ZANETTI et LESLIE, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8** (1916), 777.

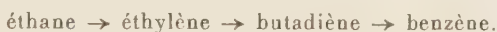
⁽⁵⁾ EGLOFF et MOORE, *Met. and Chem. Eng.*, **16** (1917), 47.

⁽⁶⁾ DAVIDSON, *J. Soc. Chem. Ind.*, **10** (1918), 901.

que la présence de butadiène provient d'une recombinaison secondaire selon l'équation suivante :



En se basant sur les travaux de D. T. Jones ⁽¹⁾, il conclut que le cyclohexane chauffé à 500° se transforme en cyclohexène lequel se décompose à son tour en benzène d'une part et en butadiène et éthylène d'autre part. Il admet la suite de la réaction :



Calingaert ⁽²⁾ publie une étude sur la décomposition du pentane et de l'isopentane. Il montre que la réaction la plus importante de la décomposition de ces deux hydrocarbures à 600° est la rupture de la molécule à l'atome de carbone central, un des groupes se saturant, par suite, aux dépens de l'autre. L'auteur établit de plus que des réactions secondaires touchant les produits primaires de décomposition conduisent à des hydrocarbures saturés et non saturés contenant un nombre moins élevé d'atomes de carbone. Ceci expliquerait que le pourcentage d'hydrogène et de méthane mis en liberté augmente avec la température de dissociation.

H. Gault et Altchidjian ⁽³⁾ en étudiant la dissociation pyrogénée de l'hexadécène à diverses températures, tirent de leur travail les conclusions suivantes :

1° La scission de la molécule d'hydrocarbure a lieu vers l'extrémité de la molécule par rupture d'un chaînon monocarboné en donnant naissance à un hydrocarbure saturé, le méthane et à un hydrocarbure diéthylénique ;

2° L'augmentation de l'apport calorifique pourrait provoquer la rupture de chaînons carbonés en 2, 3, 4 ou plus, commençant toujours à partir de l'extrémité saturée de la

⁽¹⁾ D. T. JONES, *J. Soc. Chem. Ind.*, 36 (1917), 3-7.

⁽²⁾ CALINGAERT, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923), 1301.

⁽³⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

molécule ; et en même temps l'hydrogène et les hydrocarbures non saturés feraient leur apparition ;

3° La liaison C — H est plus stable que la liaison C — C, constatation identique à celle d'Haber ;

4° Une série de réactions secondaires expliquent la formation des hydrocarbures non saturés, avant tout éthylène et hydrocarbures diéthyléniques, par la rupture de la molécule des hydrocarbures diéthyléniques déjà formés ;

5° Les hydrocarbures aromatiques sont formés par la cyclisation des hydrocarbures non saturés due à la perte d'hydrogène.

H. Gault et Hessel ⁽¹⁾ en répétant la même recherche sur un hydrocarbure saturé, l'hexadécane, ont fait des remarques analogues aux précédentes.

H. Gault et Szayna ⁽²⁾ en étudiant la décomposition pyrogénée de l'octane et de l'octène normaux, ont été amenés à conclure que *l'isomérisation, la rupture de la chaîne carbonée avec formation de radicaux* qui est sans doute suivie de réactions de condensation et de cyclisation, et *l'apparition de doubles liaisons par perte d'hydrogène* sont les trois réactions essentielles du craquage.

H. Gault et R. Sigwalt ⁽³⁾ en continuant l'étude de la pyrogénéation de l'hexadécane en présence de quartz, de pierre ponce, de pierre ponce recouverte de charbon, de pierre ponce nickelée et de chlorure d'aluminium comme catalyseur, montrent :

1° qu'à part les réactions observées précédemment, les hydrocarbures légers obtenus par pyrogénéation subissent une forte polymérisation et résinification avec le temps ;

2° que la formation des carbures aromatiques se fait à partir d'hydrocarbures éthyléniques légers mais non pas par polymérisation de l'acétylène (l'hypothèse de Berthelot et de Haber est ainsi écartée) ;

3° que la rupture de la chaîne de l'hexadécane se produit

⁽¹⁾, ⁽²⁾ et ⁽³⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

à un point quelconque qui, toutefois, a tendance à se rapprocher des extrémités de la chaîne à mesure que la température s'élève. C'est sur le chaînon carboné le plus court ainsi engendré que se porte de préférence la double liaison résultant de la rupture.

H. Gault et Bargmann ⁽¹⁾ reprennent l'étude de la dissociation pyrogénée de l'hexadécane, mais sous pression, et confirment les hypothèses énoncées précédemment.

H. Herbst ⁽²⁾ en distillant une huile bouillant au-dessus de 300° avec du carbone actif à la pression atmosphérique obtient 5 o/o de gaz et 43 o/o de liquide distillant avant 300°.

C. D. Hurd et L. U. Spence ⁽³⁾ étudiant la pyrolyse du butane et de l'isobutane concluent qu'à 600° la pyrolyse du butane est surtout dominée par deux réactions courantes qui donnent naissance l'une à C_3H_6 et CH_4 , l'autre à C_2H_4 et C_2H_6 ; et que la première de ces deux réactions est légèrement favorisée par rapport à la seconde. La pyrolyse de l'isobutane donne également lieu à deux réactions principales avec formation pour l'une de l'isobutène et d'hydrogène et pour l'autre de propène et de méthane. Ils attribuent la formation abondante de méthane dans la pyrolyse de l'isobutane au fait de la présence du carbone secondaire dans la molécule décomposée selon la dernière réaction.

Ces mêmes auteurs ont étudié en même temps la pyrolyse de l'isobutylène $(CH_3)_2C=CH_2$. Ils ont trouvé que l'isobutylène est plus stable que l'isobutane. La décomposition commence à 700°; à cette température, 100 molécules d'isobutylène donnent naissance à 59-83 molécules de CH_4 , 20-39 molécules d' H_2 , 20-25 molécules de $CH_3-CH=CH_2$ et un peu d'isobutane et d'éthylène et une quantité négligeable d'acétylène. Ils ont caractérisé parmi les produits liqui-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

⁽²⁾ H. HERBST, *Chem. Abs.*, 50 (1926), 2406.

⁽³⁾ C. D. HURD et L. U. SPENCE, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929), 3353-3362; *Chem. Abs.*, 53 (1929), 334.

des C_6H_6 et $C_6H_5CH_3$. Ils signalent que la présence de $C_6H_4(CH_3)_2$, $C_{12}H_8$, $C_6H_5 - C_6H_5$, d'anthracène et de phénanthrène est possible, et que le mécanisme de la réaction est beaucoup plus compliqué que celui de la décomposition des hydrocarbures saturés. De toute façon, ils ont reconnu que la pyrolyse conduit non seulement à une décomposition en hydrocarbures de molécules plus petites, mais également à une recombinaison en hydrocarbures aromatiques.

F. O. Rice ⁽¹⁾ émet sa théorie des radicaux libres qui ouvre ainsi une nouvelle porte dans ce domaine d'étude. Rice admet que le premier stade de la décomposition thermique d'un composé organique est la rupture de la molécule, conduisant à la formation de *radicaux libres*. Quand un hydrocarbure se décompose, on peut admettre qu'il se décompose en deux radicaux libres qui se séparent. Comparant l'énergie de la liaison C — H (93,3 kg.-cal.) avec celle de la liaison C — C (71,0 kg.-cal.), il montre que la décomposition se manifeste seulement vers la rupture de la liaison C — C, et que la rupture de la liaison C — H est totalement négligeable devant celle de la liaison C — C. La rupture d'une double liaison C = C est encore beaucoup plus difficile, car l'énergie nécessaire pour déterminer cette rupture s'élève à 123,8 kg.-cal. La probabilité que les deux radicaux se recombinent à nouveau est bien petite à cause de leur faible concentration et, dans ce cas, les radicaux libres produits ne peuvent se décomposer ou réagir qu'avec les molécules d'hydrocarbure intactes qui les entourent. Par exemple, un groupe libre CH_3 peut prendre un atome d'hydrogène des hydrocarbures environnants et former ainsi CH_4 et un radical hydrocarboné. Un groupe $CH_3 - CH_2$ peut donner lieu à deux réactions : la première analogue à la précédente entraîne la formation de $CH_3 - CH_3$ et d'un radical hydrocarboné, et la deuxième se ramène à une décomposition en C_2H_4 et un atome

⁽¹⁾ F. O. RICE, *J. Am. Chem. Soc.*, 53 (1931), 1959.

d'hydrogène. Les radicaux supérieurs à $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ peuvent se décomposer également de la même manière en C_2H_4 et un atome d'hydrogène ou un radical libre. Cette dissociation du radical libre est possible, parce que, dans ces conditions, une liaison simple devient double. Cette sorte de compensation interne libère 52800 cal. qui peuvent contribuer au minimum d'énergie d'activation (93 000 cal.) pour couper la liaison $\text{C} - \text{H}$ ou $\text{C} - \text{C}$. La décomposition d'hydrocarbures paraffiniques est représentée comme un type de *réaction en chaîne* dans laquelle l'atome d'hydrogène libre ou le radical hydrocarboné libre se combine avec un des atomes d'hydrogène de la molécule hydrocarbonée entourée. Le radical hydrocarboné se dissocie ensuite en un composé et un radical plus petit ou un atome d'hydrogène. Ainsi se trouve établi un cycle d'échange dans lequel certains groupes appelés « porteurs » (carriers) sont régénérés et commenceront un nouveau cycle, cette double phase pouvant ainsi se produire indéfiniment. La décomposition des produits est déterminée presque exclusivement par le cycle de réaction en chaîne et elle est pratiquement indépendante de la décomposition primaire de l'hydrocarbure. Les réactions qui se produisent, lors de la décomposition d'un composé organique, appartiennent donc à trois catégories :

a) Les réactions primaires (P) sont les réactions de rupture de la molécule initiale.

b) Les réactions secondaires (S) sont les réactions d'évolution en cycle « ouvert » des radicaux formés. Ceux qui y participent sont définitivement éliminés du système.

c) Les réactions en chaîne (A) sont les réactions d'évolution en cycle fermé des « porteurs ». A chaque cycle, une molécule de substance initiale est décomposée, et le radical porteur qui a provoqué cette décomposition est régénéré.

Rice explique la pyrolyse de l'éthane par le mécanisme suivant :

Il applique ses formules jusqu'aux termes en C_4 et C_5 . Or les schémas de décomposition auxquels conduit la théorie de Rice se compliquent rapidement lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure de départ augmente. On ne peut donc plus calculer d'une manière précise la composition du mélange final. Les hydrocarbures en C_4 et davantage fournissent des radicaux à trois atomes de carbone au plus qui peuvent soit réagir avec une nouvelle molécule d'hydrocarbure, soit se scinder en molécules neutres non saturées et atome d'hydrogène.

Morgan et Munday ⁽¹⁾ ont déterminé avec beaucoup de précision la composition du mélange résultant de la pyrolyse du pentane. Ils ont comparé leurs résultats avec les prévisions théoriques de Rice. Afin d'éliminer les causes d'incertitude, ils ont exprimé tous les hydrocarbures saturés en hydrocarbures éthyléniques et hydrogène. Le résultat est reproduit dans le tableau suivant :

	Observé (Morgan et Munday)		Calculé	
	I	II	(Rice)	(Morgan et Munday)
Hydrogène. . . .	22	20,8	16	20,0
Méthane	17,2	17	20	16,7
Ethylène	32,3	32,6	40	33,3
Propylène	19,9	21,3	16	20,0
Butylène-I. . . .	8,6	8,3	8	10,0

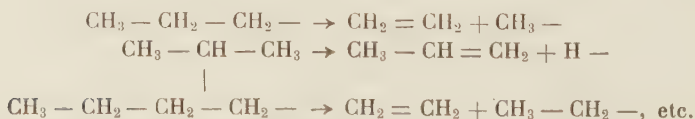
On remarque que les différences entre les valeurs calculées et observées dépassent les erreurs expérimentales. Morgan et Munday en concluent que le mécanisme de réaction admis par Rice est bien exact, mais que les valeurs qu'il a attribuées aux forces de liaison C — C primaire et secondaire

(1) MORGAN et MUNDAY, *Ind. Eng. Chem. Soc.*, 27 (1935), 1082.

doivent être déterminées expérimentalement avec plus de précision.

Frey et Hepp ⁽¹⁾ pyrolysent des hydrocarbures paraffiniques inférieurs autres que le méthane entre les températures de 700° et 1050°. En maintenant un temps de contact relativement faible pour chaque température, puisque la formation des hydrocarbures aromatiques est une réaction légèrement exothermique, ils observent la formation prépondérante d'une huile de caractère aromatique. Aux environs de 850°, le butadiène et le cyclopentadiène ont été les principaux hydrocarbures décelés, en dehors des hydrocarbures aromatiques, dans les fractions volatiles. La formation du benzène et du toluène à partir des hydrocarbures acycliques saturés et non saturés augmente avec la proportion de carbone et d'hydrogène de la molécule initiale des hydrocarbures. Par exemple : l'éthane donne lieu à une production de benzène nettement moindre que celle du propane, tandis que l'éthylène en fournit encore davantage. L'addition de l'hydrogène au propane fait, par conséquent, diminuer la production du benzène.

Rice et ses collaborateurs ⁽²⁾ en poursuivant les recherches relatives à leur théorie des radicaux libres, montrent que les produits de décomposition de tous les hydrocarbures paraffiniques peuvent être calculés quantitativement en supposant : 1° qu'ils se décomposent selon le mécanisme des réactions en chaîne ; 2° que les groupes CH₃ et C₂H₅ sont les seuls radicaux stables ; un radical plus lourd se décompose apparemment avec production d'une ou plusieurs molécules d'oléfines et d'un groupe CH₃ ou C₂H₅, ou encore d'un atome d'hydrogène conformément aux relations suivantes :



(1) F. E. FREY et H. J. HEPP, *Ind. Eng. Chem.*, **24** (1932), 282-288.

(2) F. O. RICE, *J. Am. Soc.*, **55** (1933), 3035-3040.

3° que, suivant la probabilité, les chances relatives de formation des radicaux libres par enlèvement d'un atome d'hydrogène dans la molécule des hydrocarbures sont 1 : 2 : 10 respectivement pour les atomes d'hydrogène primaire, secondaire et tertiaire.

Frey et Hepp ⁽¹⁾ faisant l'étude de la décomposition thermique d'hydrocarbures tels que le butane, l'isobutane, le pentane, l'isopentane, le diméthylpropane, l'hexane et le diméthyl-2,3 butane entre les températures de 400° et de 575°, constatent que les produits de la décomposition primaire sont le méthane et une oléfine ; ou un hydrocarbure saturé et une oléfine ; ou même deux oléfines et l'hydrogène. De plus, la double liaison formée par suite d'un détachement d'une chaîne latérale se localise à l'intérieur de la molécule : l'isopentane et le diméthyl-2,3 butane donnent ainsi respectivement naissance au butène-2 et au méthyl-2 butène-2, tandis que les hydrocarbures saturés normaux n'engendrent que des oléfines portant une double liaison à leur extrémité.

Cambon ⁽²⁾, en pyrolysant l'éthane aux environs de 1 000°, confirme que la réaction $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ s'effectue avec un bon rendement et que le propane et le butane fournissent une grande quantité d'oléfines.

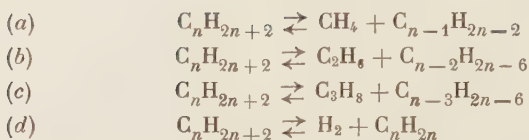
Dintzes ⁽³⁾ a fait des essais de craquage dans un tube de fer cuivré chauffé au bain de métal. Les substances à craquer ont été portées d'abord aux environs de la température de pyrolyse et passées ensuite à travers le tube.

L'hexane a été ainsi chauffé à 525°-565° pendant 6-90 secondes ; l'octane à 496°-570° pendant 6-13 secondes et le diméthyl-2,5 hexane à 492°-576° pendant 3-38 secondes. Les produits craqués ont été ensuite analysés. Il explique le craquage par les réactions suivantes :

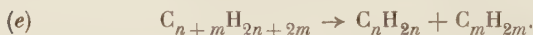
⁽¹⁾ F. E. FREY et H. J. HEPP, *Ind. Eng. Chem.*, 25 (1933), 441-449.

⁽²⁾ A. CAMBON, *Chem. Abs.*, 27 (1933), 1483.

⁽³⁾ A. I. DINTZES, *G. R. Acad. Sc., U. R. S. S. (N. S.)* (1933), 153-157 ; *G. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 3 (1934), 510-512.



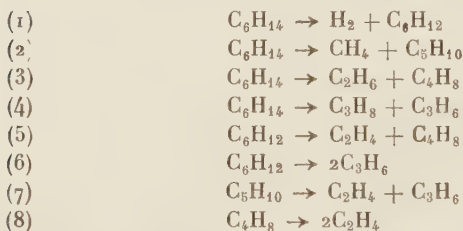
L'hexane se décompose principalement suivant les réactions (a) et (b) et une petite partie seulement suivant les réactions (c) et (d). Pour l'octane, la réaction est de 80-90 o/o selon (a), et pour le diméthyl-2,5 hexane de 75-80 o/o selon (a). Dans chaque réaction, l'oléfine formée subit une décomposition rapide plus profonde, selon la relation :



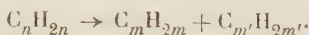
Pour l'hexane, la réaction (e) atteint 40-60 o/o, pour l'octane 60-70 o/o et pour le diméthyl-2,5 hexane 50-70 o/o.

L'auteur a déterminé également les énergies d'activation pour ces hydrocarbures et il se montre d'accord avec la théorie de Rice.

En même temps Dintzes et Frost (¹), en analysant les produits de la décomposition thermique de l'hexane à 520°, sont conduits à admettre les relations suivantes :



La décomposition primaire de l'hexane s'effectue suivant les réactions (1), (2), (3) et (4), accompagnées d'une réaction générale du type :



(¹) A. I. DINTZES et A. V. FROST, *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 3 (1933), 747-758.

Les réactions (5), (6), (7) et (8) représentent la même réaction générale précédente parmi lesquelles une seule réaction tertiaire (8) apparaît comme un résultat de décomposition de C_4H_8 formé par ce processus. La vitesse de ces réactions qui sont, d'ailleurs, du premier ordre est presque indépendante de la température et du degré de décomposition. La quantité relative des produits de décomposition secondaire augmente notablement avec le degré croissant de décomposition.

Frey ⁽¹⁾, se basant sur ses recherches antérieures, émet les conclusions suivantes : les hydrocarbures aliphatiques saturés se décomposent principalement en oléfines plus simples et en hydrocarbures saturés. La décomposition à haute température favorise la formation d'oléfines et d'hydrogène. Il propose deux mécanismes différents pour expliquer les réactions : 1° La pyrolyse en surface détermine la déshydrogénation des hydrocarbures saturés en oléfines correspondantes ou une dégradation en carbone, hydrogène et méthane ; 2° Les cycles hexaniques sont transformés en noyaux aromatiques correspondants, tandis que les autres cycloparaffines donnent naissance à différents produits de réarrangement (c'est-à-dire, produits d'isomérisation, de condensation, etc.).

Hurd et Pilgrim ⁽²⁾ étudiant la pyrolyse du butane et de l'isobutane dans un tube de fer ou de nickel à 600°, ont observé à la sortie du tube le même phénomène de pyrogénéation constaté avec un tube de quartz. L'action catalytique de ces métaux provoque une modification profonde de la molécule s'orientant vers la production de carbone et d'hydrogène. Le fait qu'il ne se forme pas d'isobutane pendant la pyrolyse démontre nettement que la chaîne carbonée n'a

⁽¹⁾ F. E. FREY et H. J. HEPP, *Ind. Eng. Chem.*, 26 (1934), 198-203.

⁽²⁾ C. D. HURD et F. D. PILGRIM, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933), 4902-7490.

pas donné lieu à un réarrangement atomique intramoléculaire.

La même année, Hurd, Panish et Pilgrim ⁽¹⁾ en pyrolysant le butane à basse température, trouvent, dans les produits de la pyrogénéation, l'éthane, l'éthylène et des traces d'hydrogène ainsi que le méthane et le propane. De toute façon, ils précisent qu'il n'y a aucune raison évidente de croire à l'exclusivité d'une scission entre atomes de carbone dans la molécule, lorsque la température se rapproche de « la température initiale de décomposition ».

Katzmann ⁽²⁾, en pyrolysant entre 600°-640° un hydrocarbure paraffinique dont le point de fusion est 53°, trouve une petite quantité de benzène dans les produits de la pyrogénéation. A 650°, plus de 65 o/o d'hydrocarbure de départ sont convertis en gaz tels que l'éthylène et le propène, et la production du benzène augmente également. La proportion de divinyle formé est de 2,5 o/o.

Dintzes et Zherko ⁽³⁾ en répétant leurs recherches d'ordre physicochimique sur la décomposition du *n*-hexane renforcent la théorie de Rice par l'explication suivante : L'hydrocarbure initial est décomposé par la chaleur en radicaux résultant de la rupture de la chaîne entre atomes de carbone. Ce processus est une réaction du premier ordre. Ces radicaux se décomposent ensuite en oléfine et en radicaux simples (méthylique ou éthylique) ; ces derniers réagissent avec les molécules de l'hydrocarbure initial, en détachant un atome d'hydrogène avec formation de radicaux complexes. Ces radicaux se décomposent de nouveau en oléfines et en radicaux simples. Les réactions mutuelles des radicaux avec les molécules de l'hydrocarbure initial déterminent une augmentation rapide de la vitesse de réaction au commence-

⁽¹⁾ C. D. HURD, C. I. PANISH et F. D. PILGRIM, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 5016-5019.

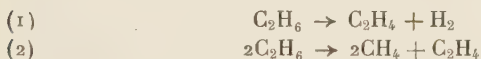
⁽²⁾ S. V. KATZMANN, *Chem. Abs*, **29** (1935), 6031.

⁽³⁾ A. I. DINTZES et A. V. ZHERKO, *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, **6** (1936), 68-74.

ment de la décomposition. En même temps, les radicaux libres commencent à devenir inactifs en raison de leur entrée en réaction avec d'autres molécules dont l'accumulation est marquée par la variation de vitesse de réaction qui passe par un maximum. L'intervalle de temps pendant lequel, au début, la vitesse de réaction augmente, est très court.

Dintzes et Klabina ⁽¹⁾ en poursuivant leur étude de la décomposition du diméthyl-2,5 hexane, du triméthyl-2,2,4 pentane et du dodécane, concluent que les produits de réactions peuvent être prévus par la théorie de Rice pour les deux premiers, avec moins de certitude en quantité pour le dernier.

Un travail de Dintzes et de ses collaborateurs ⁽²⁾ montre que la décomposition de l'éthane à 635° sous une pression de 1 à 26 atmosphères s'effectue conformément aux réactions principales suivantes :



La réaction (1) diminue et la réaction (2) augmente, lorsque la pression croît.

Steacie et Puddington ⁽³⁾, en étudiant la cinétique de la décomposition thermique du butane et de l'isobutane à une température de 510°-580° sous une pression de 5-60 cm., trouvent pour les produits pyrolysés les compositions suivantes :

	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_4H_{10}
Butane pyrolysé .	2,9 0/0	33,9	14,1	33,9	15,2	—
Isobutane . . .	35 0/0	14	0,9	14	0,9	35

Waldmar Leeg ⁽⁴⁾, en soumettant le méthane à des tempé-

⁽¹⁾ A. I. DINTZES et T. I. KLABINA, *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 7 (1937), 1507-1514.

⁽²⁾ A. I. DINTZES, V. R. ZHARKOVA, A. V. ZHERKO et A. F. FROST, *J. Gen. Chem. (U. S. S. R.)*, 7 (1937), 1063-1070.

⁽³⁾ E. N. B. STEACIE et I. E. PUDDINGTON, *Can. J. Research*, 16 (1938), 176-193.

⁽⁴⁾ W. LEEG, *Chem. Abs.*, 33 (1939), 51-53.

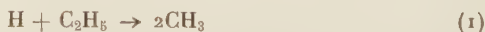
ratures comprises entre 300°-900°, note une décomposition en carbone et hydrogène, et montre que l'influence des parois est notable. Entre 900° et 1 300°, il se forme d'abord de l'acétylène qui se transforme ensuite en benzène, naphthalène, etc. Il admet comme réaction secondaire l'hydrogénation de l'acétylène avec formation d'éthylène en petite quantité.

Marschner ⁽¹⁾ soumet l'octane obtenu à partir d'essence de pétrole par fractionnement et cristallisation à — 70°, à la décomposition thermique à 571° et sous pression atmosphérique, dans un tube d'acier. Il obtient ainsi 18 o/o de produits craqués, tandis que dans un tube en pyrex il en obtient 33 o/o. Dans le premier cas, il y a formation d'une forte proportion de méthane au-dessous de 571°, tandis qu'au-dessus de cette température, il se produit plus d'hydrogène et de méthane aux dépens des autres produits de la pyrolyse. Accidentellement, il se forme une petite quantité d'éthylène et d'oléfines supérieures, ce qui s'explique facilement par la rupture de la chaîne carbonée. La composition du produit pyrolysé est la suivante :

CH₄ : 48-63 o/o ; C₂H₄ : 10-19 o/o ; C₂H₆ : 6-12 o/o ; C₃H₆ : 2-6 o/o ; C₄H₈ : 2-3 o/o ; C₆H₁₂ : 4-6 o/o ; C₇H₁₄ : 2-3 o/o,

et C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆ moins de 1 o/o pour chaque hydrocarbure. Marschner signale également que la transformation ultérieure des oléfines produites en autres oléfines ou cyclo-oléfines est peu importante.

Steacie et Parlee ⁽²⁾, en faisant l'étude de la réaction qui s'établit entre les atomes d'hydrogène avec le propane, concluent que les deux réactions suivantes :



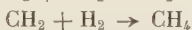
se manifestent à la température du laboratoire (20°). En exa-

⁽¹⁾ R. F. MARSCHNER, *Chem. Z.*, **1** (1939), 392.

⁽²⁾ E. W. R. STEACIE et N. A. D. PARLEE, *Chem. Abs.*, **33** (1939), 9101.

minant ces deux réactions, ils soulignent l'importance de la réaction (1).

Barrow et ses collaborateurs (1) concluent de leurs recherches que le radical méthylène a été isolé et qu'il apparaît comme intermédiaire dans de nombreuses réactions. Néanmoins, ils ne peuvent pas prouver que le radical CH_2 contient un carbone divalent, mais la théorie tend à admettre que CH_2 existe à l'état de résidu (*Singlet* en anglais) portant un carbone divalent, ce qui n'est en contradiction avec aucun fait expérimental. Il admet donc les relations suivantes :



Les deux premières sont fortement exothermiques, et les deux dernières sont presque athermiques et semblent exiger très peu d'énergie d'activation. Ces réactions expliquent la disparition rapide de CH_2 dans le système contenant l'hydrogène ou l'hydrocarbure.

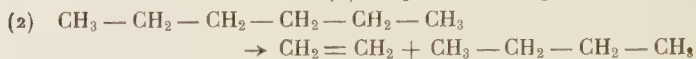
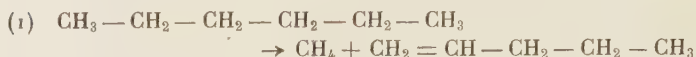
Nous basant sur cette bibliographie, nous nous efforcerons de résumer dans ce qui suit les diverses hypothèses par lesquelles nous chercherons à élucider le mécanisme de la pyrogénéation des hydrocarbures aliphatiques.

1. — Décomposition.

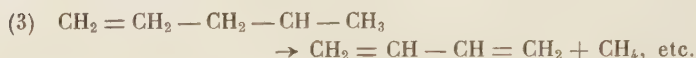
Berthelot donne la première théorie de rupture de molécule et de la formation de divers hydrocarbures par l'intermédiaire de l'acétylène. Jacobson, Anschutz, Lewes, etc., partagent les vues de Berthelot, tandis que Haber, H. Gault, Engler, etc., rejetant cette théorie, se sont efforcés de l'expliquer par la rupture de la chaîne des hydrocarbures acycliques selon les

(1) R. F. BARROW, T. G. PEARSON et R. H. PURCELL, *Trans. Faraday Soc.*, **35** (1939), 880-889.

schémas suivants. Par exemple, un hydrocarbure saturé est capable de donner naissance à la fois à un hydrocarbure éthylénique lourd ou léger :



et ensuite :



Ces relations montrent le rôle prépondérant de l'éthylène et des hydrocarbures éthyléniques trouvés en quantité suffisamment importante pour pouvoir expliquer la formation ultérieure d'hydrocarbures aromatiques.

Plus récemment, la théorie des radicaux libres a permis à Rice non seulement d'expliquer les réactions de pyrolyse des hydrocarbures acycliques, mais en outre, de résoudre certains problèmes d'ordre physicochimique, par exemple, la détermination de la constante de vitesse de réaction en fonction de la température de la décomposition du premier ordre de l'hexane et de l'octane, et également la détermination de l'énergie d'activation relative à la décomposition de ces deux hydrocarbures (Travaux de Dintzes).

II. — Condensation, polymérisation et isomérisation.

La plupart des auteurs ont signalé ces réactions, mais leurs explications sont aussi différentes que leurs théories, établies selon les résultats de leurs recherches.

Berthelot explique la majeure partie des réactions de condensation par l'union de l'hydrogène ou d'hydrocarbures avec l'acétylène, tandis que d'autres auteurs les expliquent par la réaction intermédiaire de l'éthylène ou diéthyléniques.

La formation d'hydrocarbures cycliques et aromatiques s'explique soit par la polymérisation directe de l'acétylène, soit par la formation d'hydrocarbures éthyléniques qui engendrent les hydrocarbures hydroaromatiques, puis par déshydrogénation, les hydrocarbures aromatiques.

L'isomérisation est confirmée très nettement par les travaux de H. Gault et de ses collaborateurs.

La théorie de Rice intervient très utilement dans les explications de toutes ces réactions.

Nous tenons à compléter notre étude bibliographique par l'exposé succinct de quelques travaux relatifs à la pyrolyse d'hydrocarbures aliphatiques en présence de catalyseur *alumine*.

Slater ⁽¹⁾ en pyrogénant du méthane sur divers catalyseurs, constate que l'alumine abaisse le degré de dissociation du méthane et est le plus négatif de tous les catalyseurs étudiés : alumine, magnésie, silice, etc.

Ipatiew et Dowgelewitsch ⁽²⁾ étudient la décomposition de l'hexane et du cyclohexane sous l'action de la chaleur, des catalyseurs et de la pression. En faisant passer les deux hydrocarbures dans un tube de fer chauffé, chargé de catalyseur alumine, ils ont obtenu les résultats suivants :

Hydrocarbures	Quantité en g.	Température	Catalyseur	Analyse des gaz			Gaz en litre	produits liquides
				C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}		
Hexane.	90	710°	—	50 o/o	8,4	41,6	17	67 g.
Hexane.	100	660°	Al_2O_3	47,6	8,4	44	34	46
Cyclohexane	65	740°	Al_2O_3	46,8			13	39
Cyclohexane	65	750°	—	44,5	14	42	12	35

⁽¹⁾ SLATER, *J. Chem. Soc. London*, **109** (1916), 160.

⁽²⁾ IPATIEW et N. DOWGELEWITSCH, *Ber.*, **44** (1911), 2987.

Ces auteurs tirent de leurs recherches deux conclusions fondamentales :

1° L'alumine catalyse la dissociation des deux hydrocarbures ;

2° L'hydrocarbure acyclique se dissocie plus facilement que l'hydrocarbure cyclique.

Berl et Forst⁽¹⁾ en pyrogénant l'éthylène à 800° montrent que les métaux et les oxydes catalysants diminuent la production du liquide obtenu par condensation ultérieure, mais augmentent la décomposition de l'hydrocarbure en carbone et hydrogène.

Bunte et Lang⁽²⁾ en pyrogénant l'huile de paraffine à 600°-1 000° en présence de pierre ponce ou d'oxyde d'uranium, trouvent que l'oxyde catalyse la formation du méthane à haute température et que le nickel, au contraire, favorise la formation de l'hydrogène.

Grosse⁽³⁾, dans un brevet américain, signale qu'un catalyseur constitué par de l'alumine, une petite quantité d'oxyde chromique et un oxyde métallique alcalin peut être utilisé avantageusement pour déshydrogéner les hydrocarbures et diminuer le dépôt de charbon.

Egloff et ses collaborateurs⁽⁴⁾, en pyrogénant à la pression atmosphérique divers hydrocarbures en présence d'un catalyseur activé $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ enregistrent les résultats suivants : le butène et le pentène, entre 400°-600°, donnent lieu à une isomérisation catalytique intense en isobutène et en isopentène. L'octène donne lieu à la fois à une isomérisation et à une décomposition en produits gazeux constitués principalement par le butène et l'isobutène.

L'hexadécène par pyrolyse catalytique entre 300°-450° s'iso-

(1) E. BERL et W. FORST, *Z. Angew. Chem.*, **44** (1931), 193-197.

(2) K. BUNTE et L. LANG, *Gas. U. Wasserfach.*, **78** (1935), 73-101.

(3) A. V. GROSSE, *Bre. U. S.*, **2**, 172, 534 (1940).

(4) G. EGLOFF, J. C. MORRELL, C. L. THOMAS et H. S. BLOCH, *J. Am. Soc.*, **61** (1939), 3571.

mérise en isohexadécène, et se craque en oléfines à bas point d'ébullition, qui s'isomérisent elles-mêmes en iso-oléfinés.

Le craquage catalytique de l'octane est 7 à 8 fois plus rapide que la décomposition thermique simple.

La température de craquage catalytique de l'octane est de 200° plus élevée que celle de l'octène.

L'hexadécène craqué catalytiquement à 450° fournit une proportion abondante d'hydrocarbures en C₃, C₄ et C₅. Il libère 200 à 240 molécules d'hydrocarbures de craquage pour 100 molécules d'hydrocarbures soumis à la pyrolyse. Les fractions liquides contiennent à la fois des hydrocarbures à chaîne ramifiée et à chaîne droite.

L'hexadécane, beaucoup plus stable à l'action de la chaleur et du catalyseur, donne des produits craqués nettement différents de ceux de l'hexadécène.

Groll et Bengin ⁽¹⁾ proposent dans leur brevet américain d'utiliser l'alumine activée pour déshydrogéner les hydrocarbures saturés, sans provoquer de rupture dans la chaîne carbonée. L'alumine a été préparée par calcination d'un hydroxyde d'alumine, précipité lentement de sa solution alcaline, à une température de 500°-650°.

(1) P. A. GROLL et James BENGIN, *Bre. U. S.*, 2, 182, 431 (1940).

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES EXPÉRIENCES

I. — Appareillage, choix du catalyseur et mode opératoire.

A. — *Description des appareils de pyrolyse.*

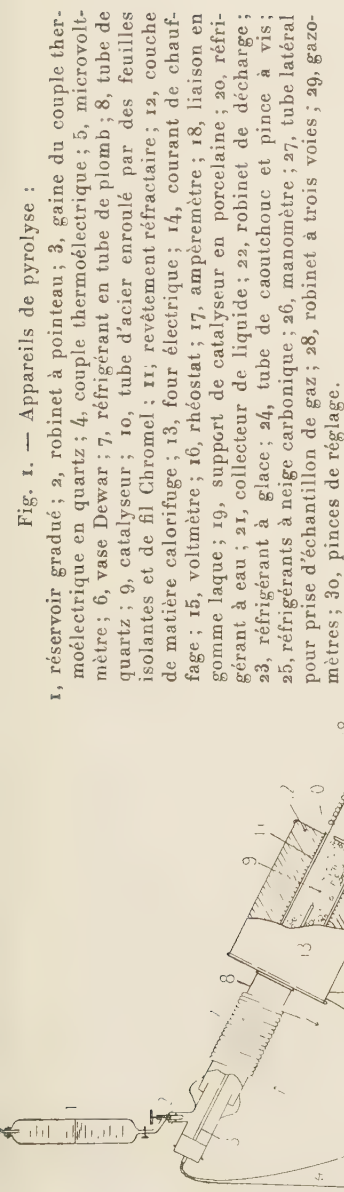
Nos essais de pyrolyse en phase vapeur ont été effectués dans un tube de quartz opaque de 35 mm. de diamètre et de 1 m. de longueur. Sauf quelques modifications, l'ensemble du dispositif est analogue à celui employé autrefois par H. Gault et ses collaborateurs⁽¹⁾.

Le tube de quartz est logé coaxialement, à l'aide de deux disques d'amiante, dans un tube d'acier recouvert d'une couche de feuilles d'amiante et d'alundum, supportant, sur 25 cm. de longueur, un enroulement de fil de chromel A (n° 19; diamètre : 0 cm. 07; longueur : 11 m. 50). Il est indispensable de serrer les spires aux deux extrémités et de les distendre au milieu pour réaliser ainsi un chauffage bien homogène. Le tube d'acier est calorifugé par un revêtement réfractaire en laine de scorie d'une épaisseur d'environ 10 cm. Le four électrique ainsi construit peut, à l'aide d'un rhéostat, être porté progressivement à des températures allant jusqu'à 1100°.

L'hydrocarbure est introduit dans un tube gradué. L'écou-

(1) *Loc. cit.*, voir p. 17.

Fig. 1. — Appareils de pyrolyse :



lement est réglé au débit voulu par un robinet à pointeau. Le liquide tombe goutte à goutte dans une allonge en forme de T dont la deuxième extrémité pénètre dans le tube de quartz. La troisième branche permet d'introduire une gaine de quartz de 7 mm. de diamètre dans laquelle est logé un couple thermo-électrique qui va jusqu'au milieu du tube.

Afin d'obtenir des résultats comparables, nous avons fixé une fois pour toutes la position du tube de quartz dans le four et du catalyseur par rapport au couple thermo-électrique. Le tube de quartz est incliné de 30° sur l'horizontale. Le schéma I montre l'ensemble du dispositif.

Le système de condensation des vapeurs comporte un réfrigérant à eau du type Vigreux et un réfrigérant hélicoïdal entouré de glace avec un collecteur de liquide muni à sa partie inférieure d'un robinet de décharge. Un troisième condenseur, identique au quatrième, constitué par une ampoule de 150 cm^3 et un tube hélicoïdal est refroidi à -78° par un mélange de neige carbonique et d'acétone.

Les gaz sont recueillis sur de l'eau saturée de sel marin et des gaz provenant d'une opération préliminaire (on emploie toujours la même eau) dans deux gazomètres dont la pression est maintenue à la pression atmosphérique, contrôlée par un manomètre en liaison avec le tube de dégagement.

Pour obtenir un échantillon moyen, nous avons prélevé et mélangé les mêmes volumes de gaz de ces deux gazomètres.

Quant au liquide condensé à -78° , on laisse revenir à 20° en recueillant les gaz qui se dégagent, soit dans un autre gazomètre, soit dans le même gazomètre, si celui-ci est suffisamment grand pour contenir la totalité des gaz produits dans toute l'opération. On prélève ensuite un échantillon pour l'analyse.

Grâce à l'emploi de gomme laque aux jointures, et de réfrigérants hélicoïdaux en plomb qui maintiennent la matière à l'état solide, nous avons pu réaliser une étanchéité satis-

faisante de l'appareil, étanchéité que nous avons d'ailleurs soigneusement vérifiée avant chaque opération.

B. — *Mesure des températures.*

Les mesures de températures ont été faites à l'aide d'un couple thermo-électrique en alumel-chromel et d'un millivoltmètre étalonné par nous. Nous avons fixé les points suivants pour la courbe : 100° (Eb. eau), 218° (Eb. naphthalène), 444°5 (Eb. soufre), 600° (Eb. antimoine) et 800°4 (F. chlorure de sodium).

Ce couple ainsi étalonné est ensuite contrôlé à l'aide d'un autre couple de précision.

C. — *Règlage du débit et quantité du liquide mise en œuvre.*

Le débit est réglé par le robinet à pointeau décrit par H. Gault et F. A. Hessel ⁽¹⁾. Dans toutes les expériences, le débit a été le même, soit 1 cm³ par minute et la quantité d'undécane employé a été de 100 cm³ au total.

D. — *Choix du catalyseur et mode opératoire.*

Nous avons effectué nos expériences de pyrogénéation d'abord dans un tube de quartz vide en l'absence de catalyseur. Ces essais ont tous été faits en phase vapeur : nous avons commencé les expériences à partir de 450°, le point d'ébullition de l'hydrocarbure soumis à la pyrolyse, l'undécane, étant de 195°.

D'après les expériences de H. Gault et R. Sigwalt ⁽²⁾, le craquage de l'hexadécane sans catalyseur n'a lieu qu'à partir de 500°. C'est pour cette raison que nous avons choisi la température de 450° comme température initiale, en montant ensuite jusqu'à 850°.

⁽¹⁾ et ⁽²⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

L'undécane, possédant une chaîne carbonée moins longue que celle de l'hexadécane, est plus résistant à la chaleur. D'ailleurs, nos expériences montrent que l'intervalle des températures choisies suffit pour étudier la pyrogénéation.

Nous avons effectué, après les expériences en tube vide, une série d'essais en présence de catalyseur *alumine activée*. L'alumine a été choisie parce qu'elle est en même temps un catalyseur physique et chimique, et en raison de sa grande porosité et de son pouvoir déshydrogénant ou déshydratant suivant les conditions d'expérience. De plus, l'alumine, étant un catalyseur de surface, peut empêcher les dépôts notables de charbon, lorsque la pyrogénéation se fait à haute température. Cette idée, conçue par H. Gault ⁽¹⁾ dès 1935, a été également confirmée par un chimiste américain, Groll ⁽²⁾.

Comme catalyseur, nous avons utilisé l'*alumine activée* de la Société des Electrodes de Haute-Savoie. Les grains d'alumine ont été passés au tamis nos 1 et 2. Leur diamètre oscille entre 0 cm. 5 à 0 cm. 8. Un volume de 500 cm³ d'alumine a été utilisé pour remplir la partie chauffée du tube de quartz.

Le dépôt de carbone dans le tube, dû à la pyrolyse, est enlevé entre deux expériences par passage d'un courant d'air sec dans le tube chauffé au rouge sombre, c'est-à-dire vers 800°-900°.

Le tube refroidi est ensuite purgé à l'aide d'un courant d'azote avant chaque opération.

Pour les essais effectués en présence d'alumine dont le pouvoir absorbant vis-à-vis de l'eau est très marqué, il faut veiller très soigneusement à l'étanchéité du tube de manière qu'aucune trace d'humidité ne puisse y pénétrer, au risque de diminuer le pouvoir catalysant.

⁽¹⁾ H. GAULT, *C. R.*, 201 (1935), 1396.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, voir p. 41.

Pour obtenir des résultats comparables, nous avons tenu compte de la perte due au liquide adhérant aux surfaces froides de l'appareil.

Au cours de nos expériences, nous remarquons souvent des difficultés techniques, parmi lesquelles le maintien de la température est la première. En effet, le contact du liquide froid avec le tube détermine un abaissement de la température. Il faut donc surveiller très attentivement le chauffage électrique, tout en maintenant la vitesse d'écoulement du liquide constante. Malgré ces précautions, on enregistre des variations momentanées de température de plus ou moins 10°.

Pour assurer l'étanchéité de notre appareil, nous avons fixé le tube de quartz à l'aide de gomme laque, ce qui s'oppose au démontage de notre appareil aussi souvent qu'il serait nécessaire, opération opportune pour observer la formation du dépôt de carbone en présence de catalyseur. Par contre, nous avons fait toute la série de nos expériences dans des conditions strictement identiques, aux températures choisies. De toute façon, à la fin de l'opération, en démontant l'appareil, nous avons pu observer que les grains d'alumine sont partiellement recouverts de carbone. Ce carbone se présente sous une forme très pulvérulente et colloïdale, et non seulement il se dépose à la surface des grains pour étouffer, d'après H. Gault et Sigwalt ⁽¹⁾ le « foyer » du catalyseur, mais il pénètre encore dans l'intérieur des grains, ce qui montre bien la finesse de ces particules de carbone et la difficulté de les brûler. L'activité du catalyseur alumine ne semble pas être diminuée par ce dépôt de carbone à l'intérieur, parce qu'il joue surtout le rôle de catalyseur de surface, et que nous le régénérons, après chaque opération, à l'aide d'un courant d'air sec, pour brûler au moins le carbone déposé à la surface.

(¹) *Loc. cit.*, voir p. 17.

II. — Méthodes d'analyse.

A. — *Fraction liquide.*

Les liquides condensés dans le collecteur et dans le piège à neige carbonique sont recueillis, mesurés et pesés ; on en prend ensuite la densité, l'indice de réfraction et l'indice d'iode. Puis on soumet une certaine quantité de ce liquide à la distillation fractionnée sous azote pour éviter toute fixation de l'oxygène de l'air sur les doubles liaisons des hydrocarbures non saturés inférieurs, très actifs.

a) *Déterminations physiques. Densité.* — Les densités ont été prises au picnomètre à 20° et rapportées à l'eau à 4°.

Indice de réfraction. — Ces mesures ont été faites avec le réfractomètre d'Abbe à 20°.

Courbe de distillation. — Nous avons distillé suivant la quantité du liquide recueilli, 20 ou 25 cm³ de liquide dans un ballon de 50 cm³ surmonté d'une colonne Vigreux de 6 cm. de hauteur. Le liquide distillé est recueilli dans un tube gradué au 1/10 de centimètre cube et les volumes sont notés à l'intervalle de 20°, jusqu'à la température de 195° qui représente pratiquement le point sec.

b) *Déterminations chimiques. Indice d'iode.* — Nous avons choisi la méthode de Winkler ⁽¹⁾ modifiée par H. Gault et Altchidjian ⁽²⁾ dont le mode opératoire est le suivant : la substance pesée est dissoute dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone ; on y ajoute 50 cm³ du réactif bromure-bromate (1 litre de solution N/10 de bromate de potassium pour environ 10 g. de bromure de potassium), 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 o/o ; on laisse reposer pendant

⁽¹⁾ WINKLER, *Z. Unters. Nahr. U. Genussm.*, 28 (1914), 65 ; 31 (1916), 382. — DUBOVITZ, *Ch. Ztg.*, 39 (1915), 744.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

2 heures dans l'obscurité le flacon bien bouché à l'émeri. On introduit ensuite le réactif ioduré à l'aide d'un entonnoir contenant 150 cm³ d'eau et 10 cm³ d'iodure de potassium à 10 o/o et monté directement sur le flacon qui porte en outre un tube en S contenant un peu de la solution d'iodure. L'eau iodurée est introduite en ouvrant le robinet de l'ampoule, les vapeurs de brome qui s'échappent traversent le tube en S en barbotant dans la solution : l'iode est ainsi mis en liberté. Cette quantité d'iode libérée est ajoutée à la solution-mère et le tout est titré à l'hyposulfite jusqu'au virage observé à l'amidon. Cette analyse est nécessaire non seulement pour elle-même, mais encore pour doser l'ensemble des hydrocarbures non saturés afin de pouvoir en faire la dilution convenable dans le dosage suivant.

Dosage des hydrocarbures non saturés éthyléniques et aromatiques, et saturés. — Le choix d'une méthode pour déterminer ces hydrocarbures liquides nous a conduit à faire une étude bibliographique soigneuse des méthodes d'analyse correspondantes. En effet, de nombreux auteurs ⁽¹⁾ ont étudié la méthode d'analyse volumétrique des hydrocarbures éthyléniques (ou oléfiniques), aromatiques et saturés (ou paraffiniques), surtout au moyen de l'acide sulfurique.

Parmi ces auteurs, nous citons ceux dont nous avons emprunté les techniques pour les appliquer à notre dosage.

1^o *Méthode de Lombax et Pemberton* ⁽²⁾. — En 1925,

⁽¹⁾ H. ARNOLD, *Z. Angew. Chem.*, 36 (1926), 266. — J. S. S. BRAME et T. G. HUNTER, *J. Inst. Petroleum Tech.*, 13 (1927), 794. — T. A. MIGHILL, *Am. Gas. Assoc. Proc.*, (1927), 1458. — G. EGLOFF et J. C. MORRELL, *Ind. Eng. Chem.*, 18 (1926), 354. — D. A. J. HOWES, *Inst. Petroleum Tech.*, 16 (1930), 54. — R. H. GRIFFITH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 48 (1929), 252. — E. B. KESTER et W. D. POHLE, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 3 (1931), 294. — W. F. FURAGHER, J. C. MORRELL et I. M. LEVINE, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 2 (1930), 18. — C. C. TOWNE, *Idem*, 17 (1931), 134-141. — C. H. FISHER et A. EISNER, *Idem*, 9 (1937), 366-371; *Chem. Abs.*, 32 (1938), 1913.

⁽²⁾ E. L. LOMBAX et E. S. PEMBERTON, *J. Inst. Petroleum Tech.*, 12 (1926), 57.

Ormandy et Craven ⁽¹⁾ ont proposé de soumettre l'huile minérale à un traitement par l'acide sulfurique à 80 o/o suivi d'une distillation pour déterminer les oléfines dans l'essence. Lombax et Pemberton ont complété cette méthode en introduisant un traitement à l'acide sulfurique à 98 o/o pour extraire l'ensemble des hydrocarbures oléfiniques et aromatiques.

2° *Méthode de Kattwinkel* ⁽²⁾. — Elle consiste à extraire l'ensemble des hydrocarbures oléfiniques et aromatiques en traitant le liquide par trois fois son volume d'un mélange de 30 g. d'anhydride phosphorique dissous dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$ ou 95 o/o). On traite ensuite une nouvelle portion du liquide avec un mélange de 5 g. d'acide borique dissous dans 100 cm³ d'acide sulfurique de $d = 1,84$.

3° *Méthode de Tausz* ⁽³⁾. — Cette méthode consiste à chauffer au bain-marie les hydrocarbures à analyser avec de l'acétate mercurique. Dans ces conditions, seuls les hydrocarbures éthyléniques sont attaqués : ils sont oxydés ou fixés sous forme de dérivés mercuriques que l'on élimine au moyen de lavages successifs avec des solutions de soude et d'hyposulfite de sodium. On détermine ainsi la teneur en hydrocarbures éthyléniques. Les hydrocarbures aromatiques et saturés sont dosés à l'aide d'acide sulfurique à 98 o/o comme dans la méthode précédente.

Vérification et choix de la méthode d'analyse des hydrocarbures liquides. — Nous avons préparé un mélange composé de trois sortes d'hydrocarbures (oléfiniques, aromatiques et paraffiniques). Comme hydrocarbure paraffinique,

⁽¹⁾ W. R. ORMANDY et E. C. CRAVEN, *J. Inst. Petroleum Tech.*, **11** (1925), 533-536.

⁽²⁾ R. KATTWINKEL, *Brennstoff-Chem.*, **8** (1927), 353-358.

⁽³⁾ TAUSZ, *Z. Ang. Chem.*, **32** (1919), 317. — Voir aussi DANALIER, ANDREI et MENILESCU, *Ann. Mines de Roumanie*, 7^e année, n^{os} 3, 5, 6.

nous avons pris l'undécane dont la pureté a été préalablement contrôlée. Comme hydrocarbure aromatique, nous avons utilisé le benzène et le toluène purs pour analyse, après rectification supplémentaire à l'aide d'une colonne de Widmer. Comme hydrocarbure oléfinique, nous avons choisi l'octène que nous avons préparé par déshydratation de l'alcool octylique secondaire (méthyl-hexyle-carbinol E. : 178°-180°). La déshydratation par chauffage à l'ébullition pendant 3 heures en présence de bromhydrate d'aniline ne nous a pas donné de résultat. La méthode de déshydratation par l'acide sulfurique à 45 o/o suivant Hugel et Szayna ⁽¹⁾ est trop laborieuse et le rendement est médiocre. Au contraire, la déshydratation de l'alcool octylique secondaire sur alumine activée ⁽²⁾ dans un tube de verre à 300° nous a donné des résultats satisfaisants.

100 g. d'alcool octylique à l'état de vapeur sont dirigés à travers une couche d'alumine activée (longueur : 20 cm.) chauffée extérieurement à l'aide d'un four électrique à 300°-320°. Les vapeurs sont condensées et recueillies. Après décantation pour séparer la couche aqueuse, on distille et on rectifie la couche supérieure séchée sur sulfate de sodium. L'octène obtenu passe entre 123°-125°. Le rendement est de 60 o/o. Le résidu est de l'alcool octylique non transformé.

Cette méthode très commode présente, en outre, l'avantage de fournir un hydrocarbure facile à purifier en raison de l'absence de résine. L'alcool non transformé peut être réemployé. Le rendement ne serait donc théorique que si l'on remettait l'alcool en circuit.

Les propriétés physiques de l'octène obtenu sont les suivantes :

(1) G. HUGEL et SZAYNA, *Ann. de l'Office Nat. de Combust. Liq.* (1926) ou Thèse de Strasbourg de Szayna.

(2) L'alumine activée est la même que celle utilisée pour l'étude de la pyrolyse de l'undécane.

	Trouvé	Littérature
Point d'ébullition	123 ^o -125 ^o	121,5-124 ^o (1) 124 ^o -126 ^o (3)
Densité D ₄ ²⁰	0,7220	D ₄ ²² : 0,7222 (1)
Indice de réfraction n _D ¹⁹ . .	1,4138	n _D ¹⁵ : 1,4142 (3)
Indice d'iode	226	226,8 (calculé)

C'est un liquide incolore, très volatil et d'une odeur caractéristique. D'après Noorduyt (¹), l'octène est, en réalité, un mélange de ses isomères par suite des transpositions intramoléculaires qui se produisent au cours de la distillation.

Une série d'essais comparatifs a été faite en vue de contrôler l'exactitude des trois méthodes ci-dessus mentionnées. Nous en donnons d'abord les conclusions :

1° L'emploi de l'acide sulfurique à 80 o/o n'est pas toujours très satisfaisant, contrairement à l'avis exprimé par Fisher et Eisner (²).

2° Le mélange boro-sulfurique, même si le traitement est répété à plusieurs reprises, n'attaque pas complètement les hydrocarbures éthyléniques.

3° Le mélange sulfo-phosphorique donne des résultats comparables à ceux que fournit l'acide sulfurique à 98 o/o employé seul.

4° Seule, la méthode de Tausz constitue un procédé d'analyse satisfaisant des hydrocarbures éthyléniques. Les résultats en sont d'autant meilleurs que la teneur en hydrocarbures éthyléniques est voisine de 10 o/o ou inférieure à ce pourcentage. Il y a donc lieu de diluer le mélange à analyser avec un hydrocarbure saturé (dans notre cas, l'undécane), chaque fois que sa teneur dépasse cette limite.

Voici les résultats de quelques analyses exprimés en pour cent du volume :

(¹) A. C. NOORDUYT, *Recueil des travaux des Pays-Bas*, 38 (1919), 322.

(²) *Loc. cit.*, voir p. 49.

Le mélange des hydrocarbures	Trouvé par la méthode		
	H ₂ SO ₄ à 98 o/o	Sulfo-phos.	Tausz
Undécane. 25 o/o	25,1 o/o	25,3 o/o	25,3 o/o
Benzène 25	74,9	74,7	50,2
Toluène 25			24,5
Octène 25			
Undécane. 10	10,5	10,2	10,2
Benzène 60	89,5	89,8	59,0
Octène 30			30,8
Undécane. 80	80,1	80	80
Benzène 10	19,9	20	9,9
Octène 10			10,1

En définitive, nous avons adopté la méthode de Tausz, combinée avec celle de Kattwinkel, pour l'analyse de nos mélanges des hydrocarbures.

Nous indiquons ci-après le mode opératoire suivi :

Dosage des hydrocarbures éthyléniques par la méthode de Tausz. — L'appareil se réduit à un ballon d'un litre environ dont le col se termine en une tubulure recourbée à angle droit et reliée par un rodage normalisé à un réfrigérant, système Vigreux, de 70 cm. de longueur. Ce réfrigérant peut servir suivant l'inclinaison donnée au ballon soit comme réfrigérant à reflux, soit comme réfrigérant ordinaire. L'arrivée de la vapeur pour l'entraînement se fait dans le même ballon, en adaptant simplement un rodage normalisé portant un tube latéral de dégagement et un tube coaxial logé à l'intérieur qui descend jusqu'au fond du ballon.

Tausz fait l'analyse des hydrocarbures sur 50 cm³ d'huile qu'il introduit dans le ballon avec 15 cm³ d'alcool éthylique et une solution de 30 g. d'acétate mercurique dans 500 cm³ d'eau distillée. On chauffe ce mélange, bien agité préalable-

ment durant quelques minutes, pendant 8 heures au bain-marie avec réfrigérant ascendant. Ce réfrigérant est relié à un condenseur prolongé dans un bain d'acétone et de neige carbonique pour retenir les produits trop volatils. Après chauffage, on laisse reposer pendant une nuit. Les hydrocarbures non attaqués sont ensuite séparés de la solution aqueuse par entraînement à la vapeur. A cet effet, on renverse le sens de l'inclinaison du réfrigérant, on chauffe d'abord le bain-marie, puis on fait arriver la vapeur d'eau avec précaution. Les hydrocarbures entraînés sont recueillis dans une burette graduée élargie, à son extrémité inférieure, en une ampoule de 200 cm³ munie à sa base d'un robinet à écoulement, l'extrémité supérieure de la burette étant fermée par un bouchon émeri. Cet appareil sert donc en même temps au lavage de l'huile. Le lavage se fait d'abord avec une solution de soude à 30 o/o, puis une solution de bisulfite de sodium à 15 o/o avec des lavages intermédiaires à l'eau distillée (100 cm³ par lavage). Les hydrocarbures lavés sont transvasés dans une fiole portant un tube gradué bouché à l'émeri. On y ajoute de l'eau jusqu'à ce que l'on puisse procéder à la lecture. Cette sorte de transvasement est nécessaire, car il permet de laisser décanter le liquide pendant un temps suffisant. Après avoir fait la lecture, on sépare les hydrocarbures de l'eau et on les sèche sur chlorure de calcium avant de les employer à la détermination des hydrocarbures aromatiques.

Le coefficient de perte de l'appareil dû au traitement à l'acétate et aux lavages oscille entre 0 cm³ 4 et 0 cm³ 6. Nous avons adopté le chiffre moyen de 0 cm³ 5 pour nos expériences.

En raison de la faible quantité de liquide recueilli, nous avons fait les analyses sur des volumes de liquide plus faibles que celui utilisé par Tausz : 10 à 25 cm³ au lieu de 50 cm³. Cependant, le degré de précision n'est pas diminué. En raison de la forte proportion d'hydrocarbures éthyléni-

ques présents, l'addition d'un hydrocarbure saturé, l'undécane, est souvent nécessaire.

Etant donné que le point sec du liquide recueilli est au-dessous de 200° , cette méthode est précieuse pour notre dosage. Sigwalt ⁽¹⁾, qui l'avait expérimentée, précise, en effet, que les résultats sont satisfaisants, tant que le mélange distille entièrement avant 200° environ.

Dosage des hydrocarbures aromatiques ou du mélange aromatiques + éthyléniques à l'aide de l'acide sulfurique à 98 o/o ou du mélange sulfo-phosphorique (méthode de Kattwinkel). — Le mélange est préparé en dissolvant 30 g. d'anhydride phosphorique dans 100 cm³ d'acide sulfurique pur à 95 o/o ($d = 1,84$). Nous avons procédé comme Danaila, Andrei et Menilescu ⁽²⁾, en opérant soit sur le mélange d'hydrocarbures résultant du traitement à l'acétate mercurique, soit sur le liquide recueilli et distillé sans subir le traitement mercurique, si la quantité est suffisante pour faire une deuxième vérification. Ainsi, dans le premier cas, on détermine par cette méthode la teneur en hydrocarbures saturés et en hydrocarbures aromatiques (les hydrocarbures éthyléniques étant éliminés); et dans le dernier cas, la teneur en hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques et éthyléniques ensemble. L'opération consiste à introduire 10 cm³ d'acide sulfurique à 98 o/o ou de mélange dans l'appareil (méthode de Tausz) que nous avons décrit plus loin. Cet appareil est refroidi extérieurement par de la glace. On y ajoute 30 cm³ du mélange sulfo-phosphorique et on agite tout d'abord en laissant ouverte la burette à émeri, puis pendant 5 minutes après l'avoir bouchée. On suspend ensuite l'appareil de telle façon que le liquide se trouve dans la partie graduée. Après 6 à 8 heures de repos, on fait la lecture. Il y a lieu de répéter encore une fois cette opération, si la teneur de l'ensemble des hydrocarbures aro-

(1) *Loc. cit.*, voir p. 17.

(2) *Loc. cit.*, voir p. 50.

matiques + éthyléniques dépasse 10 o/o. Cette méthode donne une précision de 1/200.

Détermination qualitative du benzène. — La présence du benzène peut être décelée par le réactif constitué par un mélange de sulfate de nickel et de cyanure de potassium en solution aqueuse ammoniacale ⁽¹⁾. En présence de benzène, il se forme après un certain temps de repos, une ou deux nuits généralement, des cristaux blancs de $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3(\text{C}_6\text{H}_6)$.

B. — Fraction gazeuse.

Nous avons analysé les gaz sur la cuve à mercure suivant la méthode de Lebeau et Damiens ⁽²⁾. Nous avons dosé l'hydrogène, le méthane, les hydrocarbures saturés supérieurs — éthane, propane et butane —, l'éthylène, l'acétylène et les hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques supérieurs.

On sépare d'abord les gaz condensables et incondensables à -190° à l'aide d'un bain d'air liquide. Les gaz condensables peuvent renfermer de l'hydrogène, du méthane et de l'azote servant pour purger l'appareil. Ils sont dosés dans un eudiomètre par combustion. Le gaz carbonique formé est absorbé par une solution de potasse à 40 o/o, l'oxygène non utilisé par une solution d'acide pyrogallique à 25 o/o en présence de potasse. L'azote reste non absorbé. Dans les gaz condensables, nous avons recherché et dosé d'abord l'acétylène avec le réactif iodo-mercurique ⁽³⁾. Les hydrocarbures éthyléniques supérieurs (les acétyléniques supérieurs sont pratiquement inexistantes) ont été ensuite absorbés par l'acide sulfurique à 84 o/o. L'éthylène est absorbé par le réactif sulfo-vanadique ⁽³⁾. Les gaz non absorbés, c'est-à-dire

⁽¹⁾ H. GAULT et SZAYNA, *Loc. cit.* — SZAYNA, *Thèse de Strasbourg* (1926).

⁽²⁾ P. LEBEAU et A. DAMIENS, *C. R.*, **156** (1913), 144, 325 et 557; *Ann. de Chim.*, **8** (1917), 221-264. — P. LEBEAU et Ch. BEDEL, *C. R.*, **179** (1924), 108. — LEBEAU et DAMIENS, *Bull. Soc. Chim. France*, **25** (1924), 489; *Chim. et Ind.*, n° 61 (1925), 236; *Bull. Soc. Chim. Belge* (1926), 47; *Chim. et Ind.*, **14** (1928), 10.

⁽³⁾ P. LEBEAU et A. DAMIENS, *Ann. de Chim.* [9], **8** (1917), 221-264.

les hydrocarbures saturés supérieurs — éthane, propane et butane —, sont additionnés d'oxygène et brûlés dans un eudiomètre en vue d'avoir seulement une idée de leur proportion.

Il est à signaler que dans les calculs qui se rapportent aux proportions relatives des composants du mélange gazeux, il n'a pas été tenu compte de l'azote ayant servi à purger l'appareil. De plus, la lecture du volume des gaz se fait toujours en présence de vapeur d'eau. On a soin d'humecter les gaz avec une goutte d'eau chaque fois qu'on les a traités avec un réactif desséchant, par exemple l'acide sulfurique. Le volume de cette vapeur d'eau n'entre pas non plus dans nos calculs.

Nous signalons également ici les petites difficultés que nous avons rencontrées dans l'analyse des gaz. En vérifiant l'activité des réactifs qui absorbent l'oxygène, l'éthylène, l'acétylène, etc., nous avons remarqué que l'acide sulfurique de même concentration, provenant d'usines différentes, n'a pas le même pouvoir absorbant. Par exemple, l'acide sulfurique pur à 84 o/o de Rhône-Poulenc absorbe la totalité des hydrocarbures éthyléniques supérieurs, avec en plus 3 à 5 o/o d'éthylène, lequel ne doit pas être absorbé en principe. Tandis que l'acide sulfurique à 84 o/o, provenant de l'Usine Saint-Gobain, absorbe entièrement les hydrocarbures éthyléniques supérieurs, mais il faut un temps d'agitation très long, 2 heures environ. Dans nos expériences, nous avons toujours utilisé $1/2\text{ cm}^3$ de réactif d'acide sulfurique à 84 o/o du Rhône-Poulenc, en agitant incessamment pendant un quart d'heure pour absorber les hydrocarbures non saturés supérieurs (éthyléniques et acétyléniques supérieurs) sans toucher, toutefois, l'éthylène.

CHAPITRE IV

III. — Exposé des résultats de la pyrolyse de l'undécane.

Notre étude expérimentale de la décomposition pyrogénée de l'undécane comporte deux séries d'essais : l'une en l'absence de catalyseur dans le tube de quartz seul, l'autre en présence d'alumine activée. Tous ces essais ont été effectués à la pression ordinaire. Les températures de pyrogénéation choisies pour nos expériences sont :

Pyrolyse en l'absence de catalyseur : 450°-550°-650°-750°-850°.

Pyrolyse en présence d'alumine activée : 450°-550°-650°-750°.

Nos résultats numériques sont rassemblés dans les tableaux généraux des pages suivantes. Dans ce chapitre, nous exposons immédiatement les résultats de notre étude des produits de la pyrolyse analysés suivant les méthodes décrites.

A. — *Etude d'ensemble des produits liquides et gazeux recueillis.*

Dans le but de montrer les relations entre les produits liquides recueillis et les gaz dégagés au cours de nos expériences, nous faisons figurer les courbes correspondantes sur le même graphique.

Variation de la proportion du liquide condensé et du gaz recueilli en fonction de la température et du catalyseur (Pour le liquide, en grammes ; pour le gaz, en litres par

TABLEAU GÉNÉRAL I

Catalyseur	Température °C	Gaz en litres	Liquide en grammes	Analyse du liquide							
				pour 100 cm ³ d'undécane pyrolysé	D ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Indice d'iode	Hydrocarbures o/o en volume			
		oléfiniques	aromatiques								
En l'absence de catalyseur	450°	0,1	70,3	0,7417	1,4175	5	4	0			
	550°	0,5	68,8	0,7412	1,4180	16	8,8	0			
	650°	9,5	57,5	0,7385	1,4183	41,2	12,1	2,1			
	750°	32	28,4	0,7531	1,4316	63,7	18,4	8			
	850°	48	20,8	0,8327	1,4829	82	32,7	20,8			
Alumine activée	450°	0,2	70	0,7437	1,4226	34,5	7	9,6			
	550°	11	48,5	0,7496	1,4300	49	18	12			
	650°	47	10,1	0,7578	1,4445	128	38,8	19,2			
	750°	62	2,5	—	1,4968	45,7	—	—			
Analyse du liquide											
Distillation fractionnée (o/o en volume)											
En l'absence de catalyseur		1 ^{re} goutte	50°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	190°	200°
	450°	170°	—	—	—	—	—	—	0,5	2	98
	550°	90°	—	—	0,4	0,9	2	3	6,7	9,5	97
	650°	45°	1,2	2,4	3,6	4	4,8	6,4	12,4	20	97,5
	750°	60°	—	3,5	10	12	15	28,5	42	55	95,5
	850°	65°	—	5,5	22,7	27,3	30	34,2	48,5	62	91
Alumine activée	450°	60°	—	2,3	2,5	4	6	7	12,5	52,5	97
	550°	45°	1,5	2,8	11	12,5	17	25	40	57	96

Catalyseur	Température	Analyse des gaz (o/o en volume)					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	Ethy. sup.	Sat. sup.
En l'absence de catalyseur	450°	0	0	0	0	45	55 o/o
	550°	0	0	0	20	32	48 »
	650°	4,4	26,1	0	17,3	29,5	22,7 »
	750°	4,6	28,9	Traces	33,9	22,1	10,5 »
	850°	8,6	34,5	0,2	31,4	13,2	12,1 »
Alumine activée	450°	42,5	12,5	0	11	8	26 »
	550°	33,5	14,9	0	10,2	13,9	27,5 »
	650°	41,6	22,7	0	10,1	10,2	15,4 »
	750°	52	29,3	0	4,3	6,2	8,2 »
En l'absence de catalyseur	450°	0	0	0	0	0,043 (0,002)	0,055 litre. (0,002) molécule
	550°	0	0	0	0,100 (0,004)	0,160 (0,006)	0,240 l. (0,011) mol.
	650°	0,418 (0,019)	2,480 (0,110)	0	1,643 (0,073)	2,802 (0,125)	2,157 l. (0,096) mol.
	750°	1,472 (0,065)	9,248 (0,412)	0	10,848 (0,484)	7,072 (0,315)	3,360 l. (0,150) mol.
	850°	4,128 (0,184)	16,560 (0,739)	0,096 (0,004)	15,072 (0,673)	6,336 (0,282)	5,808 l. (0,259) mol.
En présence d'alumine activée	450°	0,085 (0,003)	0,025 (0,001)	0	0,022 (0,001)	0,016 (0,007)	0,052 l. (0,002) mol.
	550°	3,685 (0,165)	1,630 (0,073)	0	1,122 (0,050)	1,529 (0,068)	3,025 l. (0,135) mol.
	650°	19,552 (0,872)	10,669 (0,476)	0	4,747 (0,211)	4,794 (0,214)	7,238 l. (0,323) mol.
	750°	32,240 (1,439)	18,166 (0,811)	0	2,666 (0,119)	3,844 (0,171)	5,084 l. (0,226) mol.

Remarque : 74 g. d'undécane = 0,474 molécule.

100 cm³, c'est-à-dire $100 \times 0,7403 = 74$ g. d'undécane pyrolysé).

La décomposition en l'absence de catalyseur commence à peine à 550°, elle augmente très rapidement à partir de 650°, et devient un peu plus lente vers 850°. En présence d'alumine, la pyrolyse se manifeste déjà d'une façon très marquée

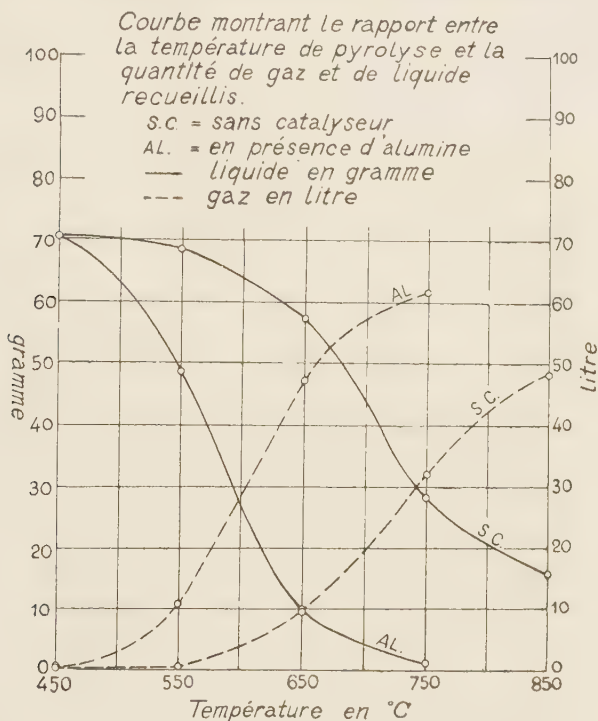


Fig. 2.

à 550°, elle est très intense à 650°; et à 750°, la gazéification est totale, le liquide presque tout entier se transforme en gaz. En réalité, nous n'avons recueilli qu'environ 2 cm³ de liquide dans le piège à neige carbonique. Ce liquide est d'ailleurs très fluide et volatil. Si l'on envisage le graphique dans son ensemble, nous pouvons observer immédiatement

l'allure des deux séries de courbes qui sont antagonistes. De ces deux paires de courbes, nous pouvons dire que les courbes gazeuses sont les courbes complémentaires des courbes liquides, malgré la différence d'unité.

B. — Etude des produits liquides.

a) Variation de la densité du liquide brut en fonction de la température et du catalyseur.

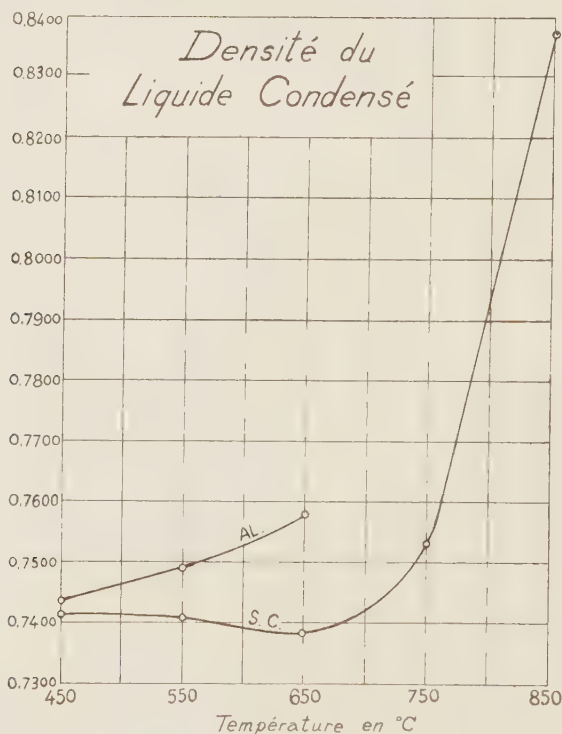


Fig. 3.

La courbe des densités du liquide obtenu en l'absence de catalyseur passe par un minimum à 650° avec une valeur légèrement inférieure à celle de l'undécane pur ; elle monte

ensuite, lentement jusqu'à 750°, puis, à partir de cette température et jusqu'à 850°, avec une extrême rapidité.

La présence du catalyseur alumine fait remonter légèrement la courbe jusqu'à 650°; elle paraît donc favorable à la polymérisation d'une partie des produits de pyrolyse en hydrocarbures plus complexes. A 750°, la totalité du liquide est transformée, pour la majeure partie, en gaz, et la faible fraction qui se condense ayant un point d'ébullition très bas, la mesure de sa densité est pratiquement impossible.

b) *Variation de l'indice de réfraction du liquide brut en fonction de la température et du catalyseur.*

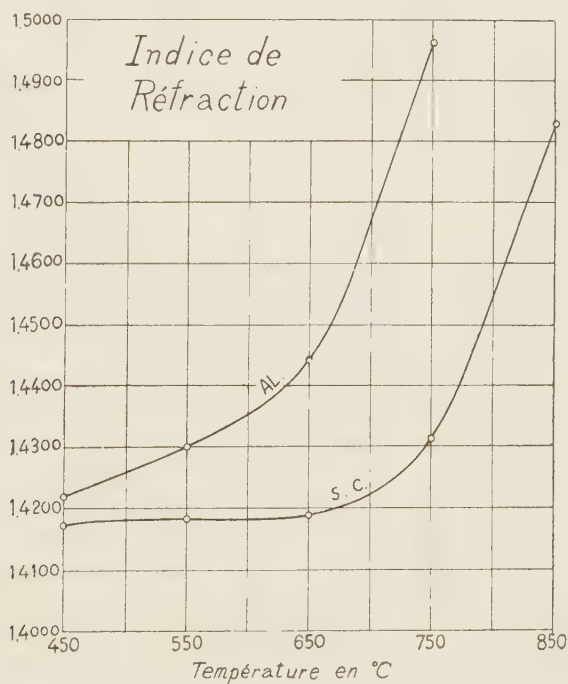


Fig. 4.

Les courbes des indices de réfraction ont à peu près les mêmes allures que celles qui correspondent aux densités,

sauf la courbe relative aux essais en l'absence de catalyseur qui se ramène à une ligne presque droite à partir de 450° et jusqu'à 650° au lieu du léger infléchissement qui se présente dans la courbe des densités. De plus, dans nos essais en présence d'alumine, nous avons pu noter un point de plus, très élevé, à 750°. Ceci montre que l'alumine, aussi bien que la température, favorise très nettement la formation des hydrocarbures légers dont la plus forte proportion est à l'état gazeux. Ces deux mêmes facteurs déterminent néanmoins une faible polymérisation du produit pyrolysé, qui engendre des hydrocarbures lourds et complexes dont l'indice de réfraction est très grand.

c) *Variation de l'indice d'iode du liquide brut en fonction de la température et du catalyseur.*

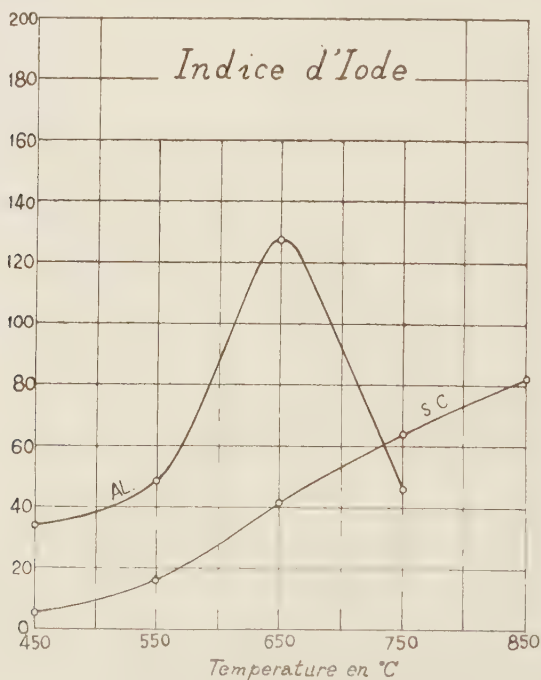


Fig. 5.

La courbe relative à l'indice d'iode du liquide brut provenant de la pyrolyse en l'absence de catalyseur est ascendante à partir de 450°, mais en présence d'alumine, la courbe passe par un maximum à 650°.

d) *Variation de la proportion relative des hydrocarbures saturés, non saturés aromatiques et non saturés éthyléniques, en fonction de la température et du catalyseur.*

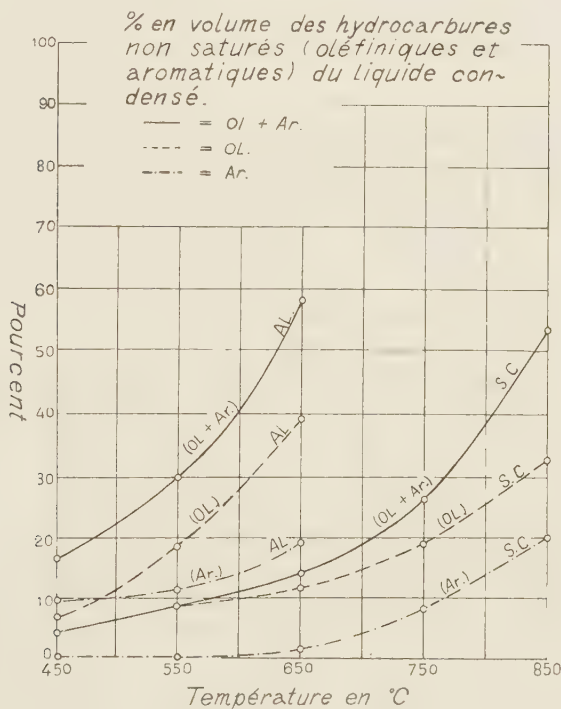


Fig. 6.

Il est remarquable que les courbes représentant les pourcentages des hydrocarbures éthyléniques (ou oléfiniques), des hydrocarbures aromatiques ou le pourcentage global des non-saturés oléfiniques et aromatiques (Ol. + Ar.) sont toutes ascendantes, et ne présentent de différence que par la flèche

de leur infléchissement. Les courbes des hydrocarbures saturés dont l'allure est facile à imaginer n'ont pas été tracées, puisqu'elles sont complémentaires des courbes Ol. + Ar.

L'analyse a été faite, comme nous l'avons indiqué, par la méthode à l'acétate mercurique et à l'acide sulfurique à 98 o/o, que nous avons contrôlée parallèlement par la méthode au mélange sulfo-phosphorique qui donne la quantité globale des hydrocarbures Ol. + Ar. Entre les deux méthodes employées, nous n'avons constaté qu'une différence de résultats de 1 o/o environ.

Parmi les hydrocarbures aromatiques, nous avons recherché surtout la présence de benzène par application de la méthode que nous avons décrite dans le chapitre précédent. Les essais sont positifs pour les liquides recueillis aux températures 750° et 850° en l'absence de catalyseur, et à 450°, 550° et 650° en présence de catalyseur alumine.

e) Courbes de distillation du liquide brut en fonction de la température et du catalyseur.

Les courbes de distillation relatives à nos essais de pyrolyse à 450°, 550° et 650° en l'absence de catalyseur et à 450° en présence d'alumine sont assez régulières. Elles représentent un liquide riche en un produit pur qui est l'undécane. Mais les courbes relatives aux essais à 750° et 850° en l'absence de catalyseur et à 550° en présence d'alumine se montrent déjà moins régulières et présentent quelques paliers, surtout vers 90° et 150°, ce qui correspond vraisemblablement à la présence d'une certaine quantité d'hydrocarbures en C₇ et C₉. De toute façon, un phénomène très net que nous observons ici est l'abaissement de la température de pyrolyse par la mise en œuvre du catalyseur alumine. Nous trouvons une concordance sensible des courbes relatives aux essais à 650° et 750° en l'absence de catalyseur à 450° et 550° en présence d'alumine. On peut donc dire que le catalyseur alumine facilite la pyrolyse et abaisse la température de décomposition de l'undécane d'environ 200°.

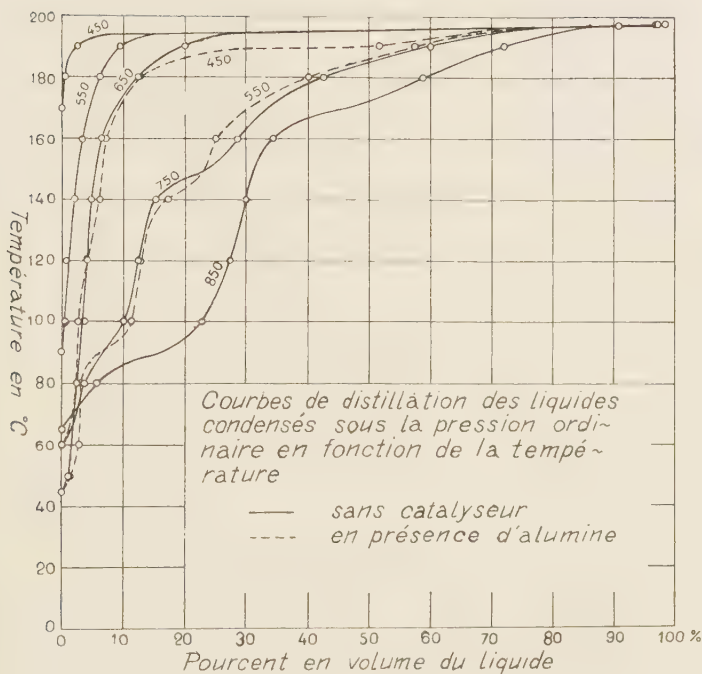


Fig. 7.

C. — Etude des produits gazeux.

Pour montrer plus clairement les résultats obtenus, nous donnons les courbes non seulement des pourcentages des gaz en volume, mais encore de leur quantité totale en litres. L'allure sera la même, si l'on veut changer cette unité en molécules ; il suffira de diviser par le volume moléculaire du gaz, c'est-à-dire 22 l. 4.

a) *Variation de la proportion d'hydrogène dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur.*

La proportion de l'hydrogène obtenu par pyrolyse en l'absence de catalyseur est relativement faible, 8,6 o/o seulement à 850°. La courbe du volume total de gaz se traduit

par une ligne presque droite à partir de 650° à 850°. A 850°, on ne recueille que 4 l. 128

En présence d'alumine, la courbe passe par un minimum à 550°, mais ramenée au volume total, elle s'élève lentement au début, et plus rapidement à partir de 550°. A 750°, le volume total de l'hydrogène obtenu en présence de catalyseur

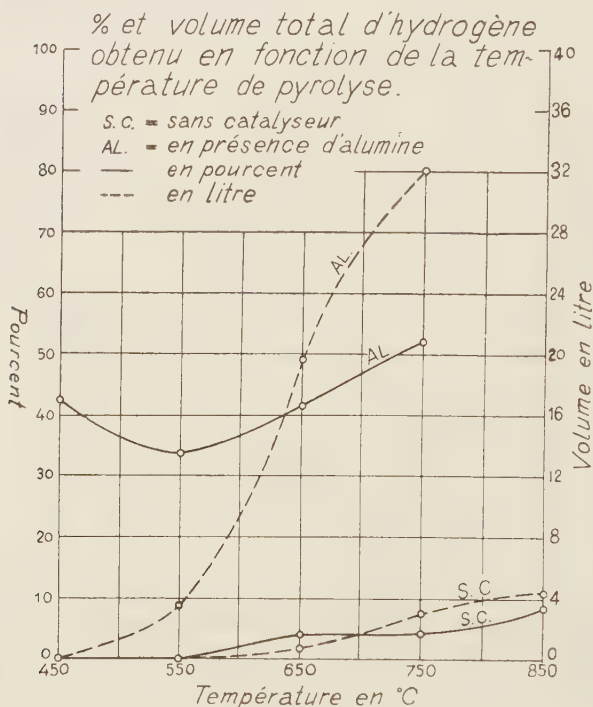


Fig. 8.

est une vingtaine de fois (22 fois) plus grand que celui obtenu en l'absence de catalyseur, c'est-à-dire 32 l. 24 au lieu de 1 l. 47. L'augmentation du volume est donc considérable.

b) *Variation de la proportion du méthane dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur.*

La courbe relative à la proportion du méthane obtenu en l'absence de catalyseur commence seulement à partir de 550°; de 650° jusqu'à 750°, elle est sensiblement régulière et elle monte ensuite légèrement à 850°. Ramenée au volume total, la courbe présente une ligne droite de 650° à 850°.

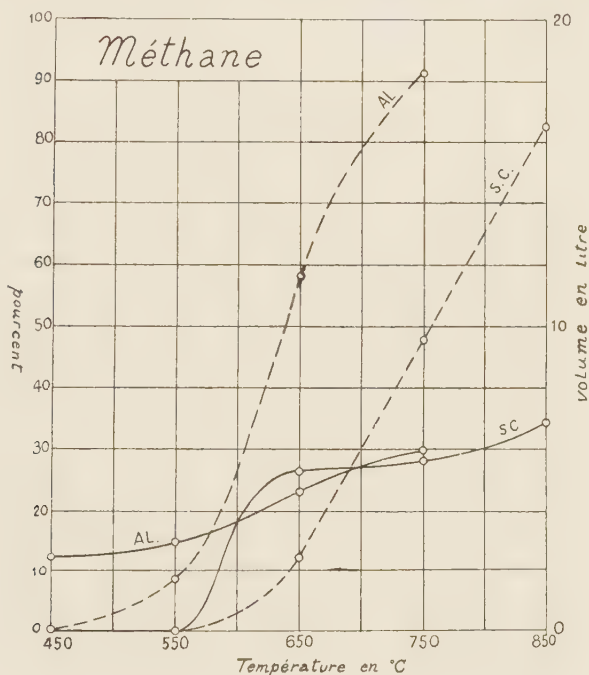


Fig. 9

Ces deux courbes possèdent donc une allure semblable à celle des courbes correspondantes de l'hydrogène.

En présence d'alumine, la courbe de pourcentage du méthane est une courbe simplement ascendante. Ramenée au volume total, elle présente exactement la même forme que celle de l'hydrogène, dont elle diffère uniquement par le volume de gaz dégagé; à 750°, le volume total du méthane obtenu en présence d'alumine n'étant que le double de celui obtenu en l'absence de catalyseur.

c) *Variation de la proportion de l'éthylène dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur.*

La courbe du pourcentage de l'éthylène dans les gaz obtenus en l'absence de catalyseur présente un minimum à 650° et un maximum à 750°; en présence d'alumine, la courbe est presque rectiligne jusqu'à 650°, et légèrement descendante vers 750°.

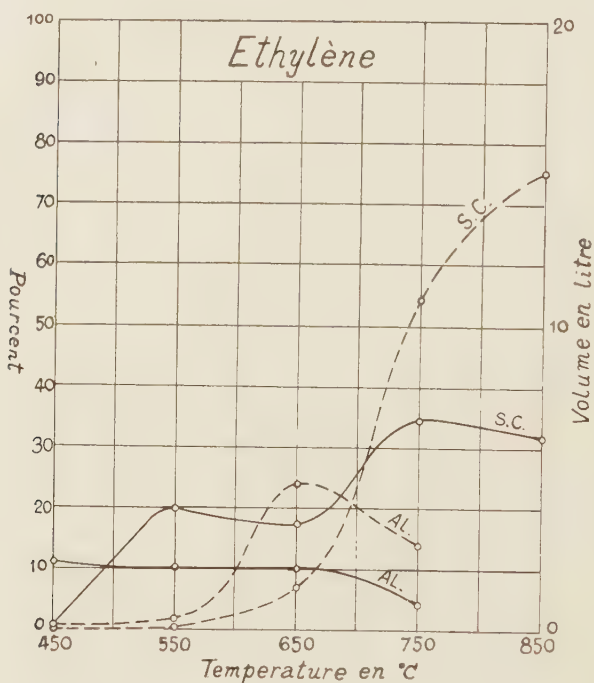


Fig. 10.

Ramenée au volume total, dans le premier cas, la courbe présente une allure ascendante, et dans le second cas, passe par un maximum à 650°. Nous remarquons que la proportion de l'éthylène est très élevée dans les gaz obtenus en l'absence de catalyseur à partir de 750°. Contrairement à ce qu'on

pourrait croire, le catalyseur alumine fait diminuer la proportion d'éthylène à haute température, au-dessus de 750° par exemple.

d) *Variation de la proportion des hydrocarbures éthyléniques supérieurs dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur.*

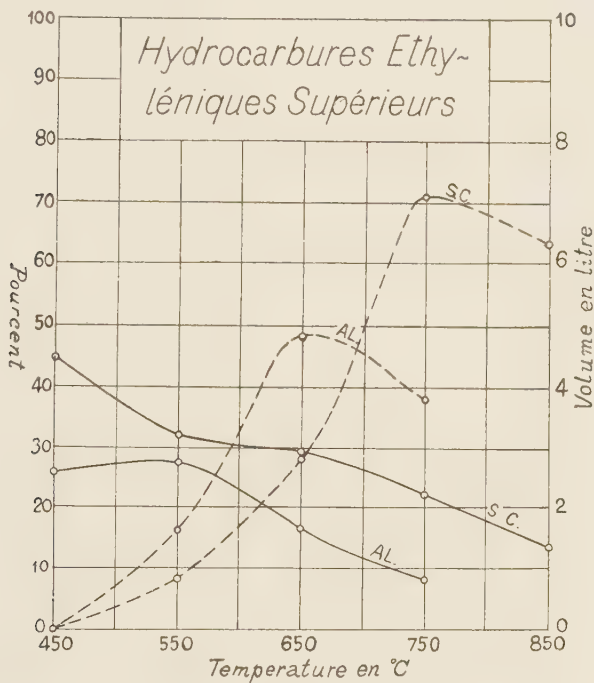


Fig. 11.

Les deux courbes du pourcentage des hydrocarbures éthyléniques supérieurs dans les gaz obtenus en présence ou en l'absence de catalyseur sont toutes descendantes, malgré le maximum qui apparaît dans la courbe AL. A partir de 650° , les deux courbes descendent parallèlement.

Les deux courbes exprimant la quantité totale des hydrocarbures éthyléniques supérieurs ont exactement la même

allure. Elles ne se distinguent que par la position de leur point maximum : l'un est à 650°, tandis que l'autre est à 750°. Comparativement aux courbes de l'éthylène, l'allure de ces deux courbes est identique à celle de la courbe de l'éthylène dans les gaz obtenus en présence de catalyseur.

e) *Variation de la proportion des hydrocarbures saturés supérieurs dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur.*

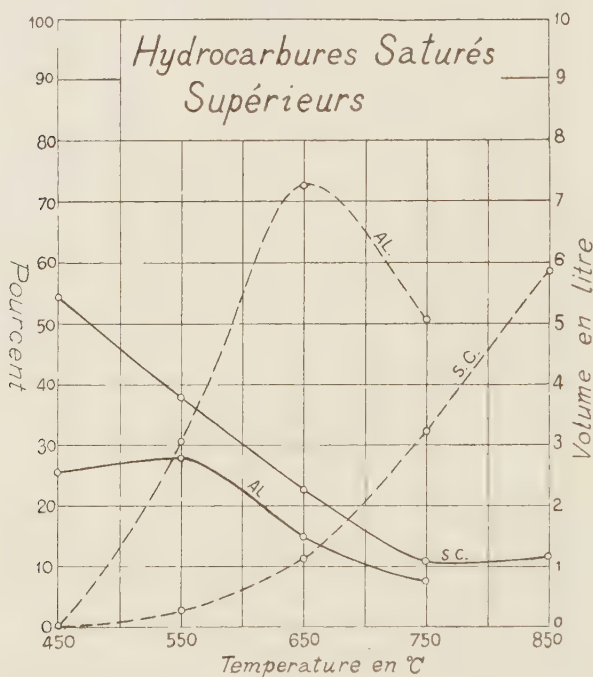


Fig. 12.

La courbe relative aux essais en l'absence de catalyseur descend légèrement jusqu'à 750° et remonte un peu vers 850°. Celle relative aux essais en présence d'alumine passe par un maximum à 750°, puis descend presque parallèlement à la précédente. Ramenée au volume total, la courbe S. C. (sans

catalyseur) monte continuellement jusqu'à 850°, tandis que la courbe Al. monte d'abord très rapidement jusqu'à 650°, passe ensuite par un maximum à cette température, et descend enfin vers 750°.

f) *Recherche de l'acétylène.* — L'acétylène n'a pu être décelé qu'à très haute température, c'est-à-dire vers 850° et à l'état de traces. Dans les essais effectués en présence d'alumine, sa présence n'a pas pu être constatée.

g) *Etude de la variation de l'activité de l'alumine activée en fonction du temps.* — Nous rattachons cette étude à celle des gaz, parce qu'à 750° tout le liquide se transforme en produits gazeux au cours de la pyrolyse. Pour vérifier l'activité du catalyseur, nous avons fait suivre la série normale d'essais d'un essai supplémentaire à 750°.

Les résultats obtenus nous montrent que l'activité reste sensiblement constante à tel point que, pratiquement, nous pouvons en négliger la variation devant la précision des méthodes d'analyse.

Nous rassemblons les résultats d'analyse des deux essais à 750° en présence de catalyseur alumine dans le tableau suivant :

Volume total des gaz recueillis	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	Ethy. sup.	Sat. sup.
62 litres . .	52,6 o/o	29,3 o/o	—	4 o/o	6,2 o/o	8 o/o
60 l. 5 . . .	51 »	32 »	—	6 »	4 »	7 »

D. — *Etude du produit solide.*

Dans les expériences faites en l'absence de catalyseur, nous avons remarqué que le liquide recueilli commence à se colorer en jaune à partir de 550°, mais à cette température, aucun dépôt de carbone n'a pu être décelé. A 650°, la couleur

du liquide devient encore plus foncée et des goudrons s'écoulent déjà vers la fin de l'opération. A 750° , les goudrons se forment nettement, mais en quantité peu importante. C'est à 850° qu'il apparaît une grande quantité de goudrons solides dans le tube : il devient nécessaire, après démontage du tube de quartz, de les brûler pour procéder aux autres essais.

Nous avons cherché à doser le carbone dans les essais effectués en présence d'alumine, par passage d'un courant d'air comprimé sec à travers le tube porté au rouge sombre, en faisant barboter les gaz dans un absorbeur à potasse. Nous n'avons pu déceler, à 650° , qu'une quantité négligeable de gaz carbonique. A 750° , tout le liquide se transforme en gaz, il ne se forme ni goudron ni dépôt de carbone. Nous avons observé que, vers la fin, au moment du déchargement du tube, des particules de carbone extrêmement fines se logent à l'intérieur des grains d'alumine, particules dont la combustion est parfois très difficile. Il est, de toute façon, à signaler que l'emploi de l'*alumine activée* a pour effet de diminuer très nettement à haute température la proportion du goudron d'une part, du carbone d'autre part, qui en l'absence de catalyseur, se forment en quantités notables.

CHAPITRE V

IV. — Interprétation des résultats.

Ayant exposé la partie expérimentale de nos recherches dans le chapitre précédent, en les illustrant par des tableaux et des graphiques, nous discuterons dans ce chapitre le mécanisme des réactions de pyrolyse tel que nous pouvons le concevoir en nous basant sur les résultats expérimentaux obtenus. Nous croyons toutefois utile de rappeler auparavant, dans un but de comparaison, les théories antérieures relatives à l'étude théorique des réactions de décomposition pyrogénée et de polymérisation.

A. — Décomposition pyrogénée.

La rupture de la molécule sous l'action de la chaleur se manifeste suivant le temps de contact à une température plus ou moins élevée.

Dans nos essais, nous avons constaté que la décomposition commence à 550°, en l'absence de catalyseur, et à 450°, en présence de catalyseur, *alumine activée*. Altchidjian ⁽¹⁾ a signalé que la décomposition pyrogénée de l'hexadécène a été observée au-dessus de 450°, et Hessel et Sigwalt ⁽²⁾ ont remarqué que pour l'hexadécane la décomposition commence à partir de 470°, en l'absence de catalyseur et à partir de 400°, en présence de catalyseur — des fragments de quartz.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

La première question qui se pose est la suivante : la rupture de la chaîne carbonée se produit-elle de préférence à un point déterminé de la chaîne ?

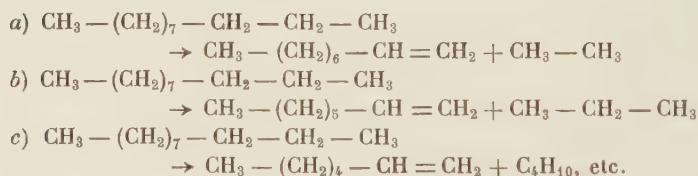
Le mécanisme de la décomposition pyrogénée, d'après Haber, est le suivant : la molécule d'hydrocarbure se scinde, sous l'action de la chaleur à l'extrémité de la chaîne carbonée, en même temps qu'un réarrangement des atomes d'hydrogène engendre deux hydrocarbures, parmi lesquels le plus lourd contient toujours la double liaison.

H. Gault, Altchijian, Hessel et Sigwalt cherchent à développer cette idée par les réactions suivantes que nous utilisons provisoirement pour expliquer la décomposition pyrogénée de l'undécane.

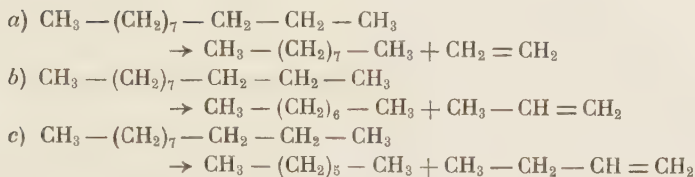
1° La rupture d'une liaison simple C—C donne naissance à une molécule de méthane et à un hydrocarbure éthylénique plus lourd :



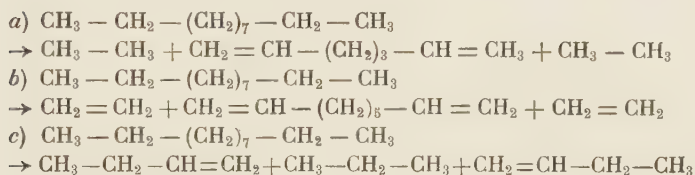
2° A mesure qu'on augmente l'apport calorifique, il est possible que la molécule initiale ne soit plus uniquement rompue à la liaison C—C terminale, mais aussi aux liaisons voisines, avec les phases suivantes de dégradations consécutives :



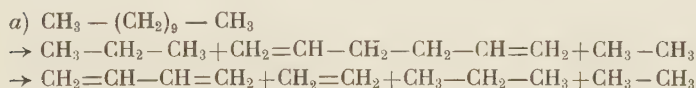
3° Inversement, la rupture de la liaison carbonée donne naissance à des hydrocarbures saturés lourds et à des hydrocarbures éthyléniques légers.



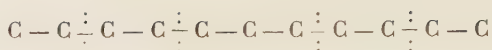
4° Puisque l'hydrocarbure soumis à l'expérimentation possède deux extrémités identiques, nous pouvons admettre que les réactions de décomposition se produisent également à ces deux extrémités.



5° Les produits ainsi obtenus peuvent subir à leur tour des dégradations analogues aux précédentes, jusqu'aux premiers termes de la série ; par exemple, la formation de carbure diéthylénique peut s'exprimer comme suit :



D'après les résultats que nous avons obtenus, il semble que la décomposition se produise plus facilement suivant les quatre derniers groupes de réactions que suivant le premier, car, à 450°, nous n'avons recueilli que des hydrocarbures éthyléniques et saturés supérieurs, en faible quantité, il est vrai. Il nous semble donc que la chaîne carbonée se rompt comme une baguette de verre dont les points de rupture ne sont pas nécessairement situés aux extrémités, avec détachement d'un seul atome de carbone ; si l'apport calorifique n'est pas très accentué, la rupture se fait plutôt suivant le schéma :



Il en résulte la formation d'une quantité importante d'éthylène et de quantités appréciables d'hydrocarbures en C_7 et en C_9 dont nous avons signalé précédemment la présence. L'élévation de la température, analogue, selon nous, à une chute de la baguette de verre d'un point plus haut, déterminera la rupture du même hydrocarbure en fragments plus petits. Nous avons pu, en effet, constater la présence de toute la gamme des hydrocarbures inférieurs. Par exemple, on peut déceler la présence du propane et du butane, au moyen de l'eudiomètre dans les hydrocarbures saturés supérieurs gazeux, par les essais suivants :

1° Les hydrocarbures saturés gazeux de la pyrolyse à 650° , en l'absence de catalyseur.

Un volume de gaz mélangé avec de l'oxygène, après combustion, forme 2,3 volumes de CO_2 avec une contraction de 2,5 fois son volume de gaz par combinaison avec 4,75 volumes d'oxygène. Si l'on admet qu'il n'existe dans le mélange que de l'éthane et du propane, leur proportion sera de 70 o/o pour le premier et de 30 o/o pour le second. Mais d'après l'oxygène utilisé, nous concluons que la présence d'une petite quantité de butane est aussi vraisemblable.

2° Les hydrocarbures saturés supérieurs gazeux de la pyrolyse à 650° , en présence d'alumine.

Un volume de 1 cm^3 58 de gaz est additionné de 7 cm^3 74 d'oxygène ; après combustion, on note une contraction de 5 cm^3 15 et une formation de 3 cm^3 70 de gaz carbonique qui est absorbé par la potasse. Le volume de l'oxygène restant est de 1 cm^3 2. On voit donc qu'un volume de gaz donne naissance, après combustion, à 2,34 volumes de CO_2 avec une contraction de 3,2 volumes, par combinaison avec 4 fois son volume d'oxygène. Ceci nous montre très clairement que les gaz contiennent encore, en dehors de l'éthane, des hydrocarbures homologues supérieurs en C_3 et C_4 .

Dès 550°, nous avons décelé l'éthylène, mais non pas le méthane. De plus, le volume total de l'éthylène augmente très rapidement à mesure que la température croît jusqu'à 750° dans les essais en l'absence de catalyseur. Au-dessus de cette température, la pente (ou le coefficient angulaire) de la courbe se montre diminuée, mais celle des courbes relatives au méthane et à l'hydrogène augmente continuellement et régulièrement. Nous admettons qu'à cette température l'éthylène commence à se décomposer partiellement en méthane, l'hydrocarbure le plus stable, hydrogène et carbone.

En ce qui concerne l'hydrogène, son apparition à une température plus haute semble prouver que la liaison C — H est nettement plus résistante que la liaison C — C. Haber, H. Gault et Rice ont tous signalé ce fait.

Nos résultats s'accordent avec les observations de Zanetti, selon qui les hydrocarbures éthyléniques augmentent à mesure que la température s'élève jusqu'à 750°, puis décroît. Nous avons, en effet, constaté par analyse qu'à 750° les gaz renferment 33,9 o/o d'éthylène et 22,1 o/o d'hydrocarbures éthyléniques supérieurs ; et à 850°, seulement 44,6 o/o d'hydrocarbures non saturés au total.

Le pourcentage ainsi que le volume total de l'hydrogène dans nos expériences croît en fonction de la température, fait déjà signalé par plusieurs auteurs (Bone, Frey, Calingaert, etc.). Calingaert explique ce phénomène par le fait que les réactions secondaires touchant les produits primaires de décomposition mettent en liberté l'hydrogène et le méthane, dont la proportion croît avec la température. Frey a mentionné que la décomposition à haute température favorise la formation d'oléfines et d'hydrogène complémentaire. Nous donnons une autre explication basée sur la théorie suivante :

Toutes les réactions primaires, secondaires et de dégradations successives montrent que la rupture de la chaîne car-

bonée permet la formation de toute une gamme de produits saturés et non saturés. Il manque pourtant une réaction essentielle qui relie toutes ces réactions. Il nous semble qu'il y ait lieu d'introduire la théorie des radicaux libres de Rice qui nous permet, en effet, d'expliquer les différentes phases évoluant en cycle.

L'existence des radicaux libres a été démontrée par Gomberg ⁽¹⁾ qui a pu isoler le triphénylméthyle. Bone et Jordan ⁽²⁾ ont pensé déjà que les restes hydrocarbonés tels que $\text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$, $\text{CH}_2 =$, $\text{CH}_3 -$ qui existent au cours de la décomposition thermique pour un intervalle de temps extrêmement court, peuvent être hydrogénés directement par l'hydrogène libéré au-dessus de 800° . H. Gault et Altchidjian ⁽³⁾ se sont ralliés à l'hypothèse de Fajans ⁽⁴⁾ selon laquelle la liaison $\text{C} - \text{H}$ est plus résistante que la liaison $\text{C} - \text{C}$. Ils ont indiqué des réactions de dégradation successive, comme nous venons de le rappeler, pour expliquer la formation de tous les produits de décomposition. Rice a eu le mérite de réunir toutes les hypothèses antérieures pour émettre sa théorie des radicaux libres. Il admet ainsi l'existence de radicaux libres grâce auxquels les réactions primaires, secondaires et en chaîne se produisent, avec formation de toute une gamme d'hydrocarbures dégradés.

Les réactions de pyrolyse se compliquent pourtant rapidement, d'après Rice, lorsque le nombre d'atomes de carbone de l'hydrocarbure soumis à la pyrolyse augmente. Il ne nous est donc pas possible de calculer selon Rice la composition des produits finaux, mais nous pouvons toujours écrire le mécanisme de pyrolyse de l'undécane dans lequel les lettres

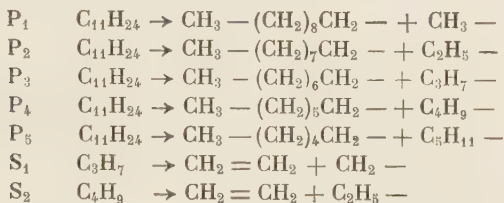
⁽¹⁾ GOMBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 22 (1900), 757.

⁽²⁾ *Loc. cit.*, voir p. 20.

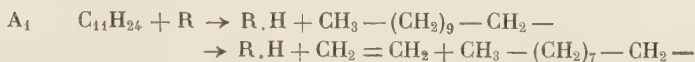
⁽³⁾ *Loc. cit.*, voir p. 17.

⁽⁴⁾ FAJANS et J. P. WIBAUT, *Chim. et Ind.*, numéro spécial du Congrès des Combust. liq. (1923), 178.

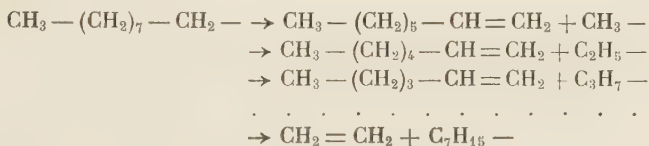
P., S., A. représentent successivement les réactions primaires, secondaires et en chaîne.



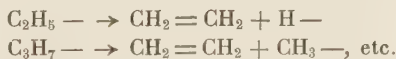
S₃, S₄ et S₅ qui correspondent à C₅, C₆ et C₇ sont les mêmes que ceux qui se trouvent dans les réactions en chaîne.



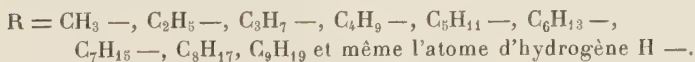
Ce radical en C_9 se décompose à son tour selon les réactions suivantes :



Ensuite ces radicaux libres en C_7 , C_6 , C_5 , C_4 , C_3 et C_2 se décomposent de nouveau pour donner un hydrocarbure éthylénique et un radical libre contenant de moins en moins de carbone dans sa chaîne. Ainsi :

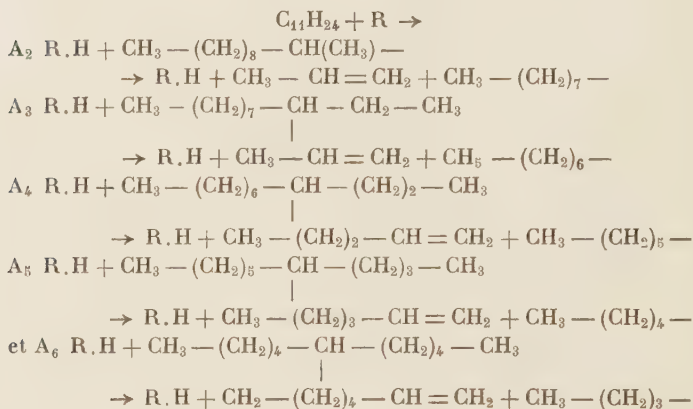


Ces radicaux libres peuvent réagir également comme un radical porteur R dans les réactions primaires : $C_{11}H_{24} + R$ dans lesquelles on a :



A₂ : Les radicaux libres peuvent également enlever un atome d'hydrogène secondaire à la molécule d'hydrocarbure

initial; ce qui constitue, par conséquent, le deuxième jusqu'au sixième groupe de réactions en chaîne, A₂, A₃, A₄, A₅ et A₆ :



Les radicaux de C₄ jusqu'à C₉ régénérés dans les réactions secondaires agiront de nouveau comme dans les réactions du groupe A₄. On a ainsi le cycle fermé.

Les réactions développées ci-dessus montrent que si la pyrolyse de l'undécane atteignait un degré très élevé, les produits finaux devraient contenir principalement de l'éthylène et un hydrocarbure R.H. A la limite de la dégradation progressive, les termes obtenus sont essentiellement constitués par le radical CH₃ — et l'atome d'hydrogène H —. Trois produits nous restent donc finalement : l'éthylène, le méthane et l'hydrogène à côté d'une faible quantité des autres hydrocarbures. Cette explication s'accorde parfaitement avec les résultats que nous avons obtenus : en l'absence de catalyseur, le pourcentage en éthylène croît, avec la température, de 20 à 33,9 o/o ; et, à 850°, descend légèrement, c'est-à-dire jusqu'à 31,4 o/o (volume total de 0 l. 100 jusqu'à 10 l. 8, puis 15 l.), l'hydrogène croît de 4,4 o/o jusqu'à 8,6 o/o (0 l. 4 à 4 l. 1) et le méthane de 26,1 à 34,5 o/o (2 l. 4 à 16 l. 5). En présence de catalyseur, l'hydrogène et le

méthane vont toujours en croissant, mais l'éthylène croît, jusqu'à 650°, à 10,1 o/o (volume total 4 l. 7), puis diminue, à 750°, à 4 o/o (2 l. 6). Nous pouvons attribuer cette diminution à l'action du catalyseur qui détruit l'éthylène formé, en enrichissant, par contre, le mélange gazeux en hydrogène et en méthane. De toute façon, il est certain que la dégradation se fait progressivement grâce aux radicaux libres qui « tournent » en cycle; c'est pourquoi, dans les gaz obtenus, les pourcentages des hydrocarbures saturés et non saturés supérieurs vont en décroissant et que, dans le liquide obtenu, il y a de plus en plus d'hydrocarbures légers à mesure que la température de pyrolyse augmente.

La présence d'une quantité importante d'éthylène explique que la tendance à détacher 1 ou 2 molécules de cet hydrocarbure, dans la réaction de décomposition de la molécule initiale, a pour conséquence la formation d'une certaine quantité de produits liquides en C_7 et en C_9 . Pour permettre la comparaison, nous produisons ici un tableau des caractéristiques analytiques de diverses fractions liquides résultant de la pyrolyse de l'undécane à 550° en présence d'alumine.

Fractions	Volume en o/o	n_D^{20}	D_4^{20}	I.I.	Hydrocarbures correspondants
35°-50° . . .	1	1,3966	—	—	C_5
50°-100° . .	9	1,4112	0,6822	72	C_6
100°-150° . .	15	1,4215	0,7134	93	C_7, C_8
150°-190° . .	46	1,4458	0,7528	54	C_9, C_{10}
190°-195° . .	25	1,4173	0,7483	11	C_{11}

D'après ce tableau, et en nous rappelant les courbes de distillation reproduites au chapitre précédent, l'existence d'une quantité appréciable d'hydrocarbures en C_7 et C_9 est nettement mise en évidence.

Nous reproduisons également ci-dessous un tableau relatif à l'analyse complète des liquides obtenus par pyrolyse de l'undécane, les résultats étant exprimés en molécules.

100 mol. d'undécane pyrolysé donnent	En présence d'alumine		En l'absence de catalyseur	
	550°	750°	550°	750°
H ₂	34,7 mol.	303,5 mol.	0 mol.	13,7 mol.
CH ₄	15,7	171,1	0	86,8
C ₂ H ₄	10,5	25,1	1	102,0
C ₃ , C ₄ non saturés	14,3	35,1	1,2	66,4
C ₂ , C ₃ , C ₄ saturés.	29,8	47,7	2,2	30,2
C ₅ , C ₆	13	5	3,0	10
C ₇ , C ₈	15	}		6
C ₉ , C ₁₀	41			8
C ₁₁	19	7	90	18
Perte.	6		7	7
Total.	199 mol.	594,5 mol.	104,4 mol.	348,1 mol.

D'après ce tableau, à la température de 550° en l'absence de catalyseur, 100 molécules d'undécane donnent, par pyrolyse, 104 molécules d'hydrocarbures seulement et en présence de catalyseur 200 molécules environ, résultat comparable à celui d'Egloff (¹). Les produits que nous avons obtenus au cours de la pyrolyse sont répartis sur toute l'échelle des températures. Tandis qu'à 750° en présence de catalyseur, 100 molécules donnent 587,5 molécules de produits de pyrolyse, presque le double des molécules que l'on recueille en l'absence de catalyseur, c'est-à-dire 341 molécules. De plus, la majeure partie des produits de pyrolyse, en présence d'alumine, est constituée par de l'hydrogène et du méthane, les hydrocarbures au-dessus de C₆ manquent complètement. Ceci nous montre qu'aux températures élevées, supérieures à 800°, les hydrocarbures obtenus par pyrolyse tendent à se décomposer pour donner naissance aux hydrocarbures les plus simples et les plus stables, c'est-à-dire au méthane et aux termes inférieurs des hydrocarbures, et aux éléments, c'est-à-dire à l'hydrogène et au carbone.

(¹) *Loc. cit.*, voir p. 40.

B. — *Polymérisation.*

Parmi les nombreuses réactions de polymérisation, nous n'étudions que le mécanisme de la cyclisation qui nous a paru de toute première importance. Nos résultats ne nous permettent pourtant pas de donner aucune explication précise. L'absence d'acétylène nous a conduit à écarter un grand nombre d'hypothèses. Il ne nous en reste que quelques-unes, parmi lesquelles celle de H. Gault et Hessel, Altchijian nous semble la plus exacte. Ces auteurs ont conclu, selon leurs résultats, que le passage des hydrocarbures éthyléniques aux hydrocarbures aromatiques se fait progressivement avec formation intermédiaire d'hydrocarbures cycliques de moins en moins riches en hydrogène : ainsi la formation du benzène pourrait commencer par une cyclisation de l'hexène ou par polymérisation de deux hydrocarbures éthyléniques, propène par exemple, et perdre ensuite progressivement de l'hydrogène pour arriver au benzène. Dans nos expériences, les hydrocarbures éthyléniques ont pu être décelés à température relativement basse et ils se condensent à température plus haute pour former des hydrocarbures aromatiques en proportion croissante avec la température de pyrolyse.

La présence du benzène a été confirmée par application de la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Remarques sur le catalyseur alumine.

En ce qui concerne le catalyseur alumine, il nous paraît qu'il joue un rôle plutôt physique que chimique. C'est un excellent catalyseur de surface qui facilite la décomposition pyrogénée de l'undécane. Jusqu'à 650°, il favorise légèrement la formation des hydrocarbures éthyléniques, mais au-dessus de cette température, il détruit plutôt les hydrocarbures formés, en leurs éléments ou en hydrocarbures plus

simples, qu'il n'en favorise la formation. Son pouvoir déshydrogénant ne semble pas très apparent dans nos expériences de pyrolyse en ce qui concerne l'obtention de grandes quantités d'hydrocarbures éthyléniques. Il est, de toute façon, un catalyseur assez intéressant pour pouvoir être utilisé en vue de diminuer la formation des goudrons et du carbone à haute température.

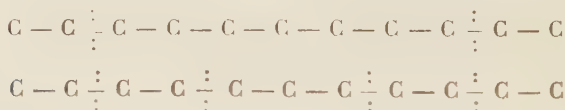
V. — Conclusions.

Voici les conclusions que nous croyons pouvoir tirer de notre étude théorique et expérimentale sur la pyrolyse de l'undécane :

1. La décomposition pyrogénée est d'autant plus intense que la température est plus élevée.

2. Le catalyseur « alumine activée » favorise la gazéification de l'undécane à mesure que la température croît.

3. La décomposition pyrogénée se fait par dégradation successive ; la rupture de la chaîne carbonée semble se faire de préférence par détachement d'une ou deux molécules à nombres pairs d'atomes de carbone à l'une de ses deux extrémités, ou aux deux à la fois, à mesure que la température augmente, suivant le schéma :



4. Les réactions écrites selon la théorie des radicaux libres de Rice nous conduisent à expliquer la décomposition pyrogénée de l'undécane, surtout par les réactions en chaîne.

5. A mesure que la température croît, l'hydrogène, le méthane et l'éthylène deviennent les trois constituants prépondérants des gaz.

6. L'influence du catalyseur n'a pas eu pour effet d'augmenter la quantité totale des hydrocarbures éthyléniques obtenus, mais, au contraire, de la diminuer à haute température (au-dessus de 650°). Notons surtout la décomposition de l'éthylène en hydrogène et méthane, dont la proportion augmente, de ce fait, dans les gaz.

7. La formation des goudrons et du dépôt de carbone a été observée dans nos deux séries d'essais. Mais l'utilisation du catalyseur alumine a fait nettement diminuer l'une et l'autre.

8. L'alumine est un catalyseur physique robuste. Son activité ne semble pas être diminuée par le dépôt de petites quantités de carbone qui se logent parfois à l'intérieur des grains d'alumine.

9. La formation des hydrocarbures aromatiques résulte d'une polymérisation non pas de l'acétylène, mais bien des hydrocarbures éthyléniques légers, produits primaires de la décomposition pyrogénée.

10. L'élévation de la température, en même temps que le dépôt de carbone, favorise nettement la polymérisation et la résinification des produits éthyléniques présents avec formation des goudrons.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Introduction</i>	I
-------------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Préparation de l'undécane par pyrolyse du dodécanol.

CHAPITRE PREMIER

<i>Bibliographie</i>	4
<i>Description des expériences</i>	5
I. Matières premières.	5
II. Appareillage	6
III. Essais sous pression	7
A. Pyrolyse du dodécanol en milieu hydrogène en présence de catalyseur nickel Raney	7
B. Pyrolyse du dodécanol en milieu azote	10
IV. Essais à pression ordinaire	12
A. Distillation du dodécanol en l'absence de nickel Raney	12
B. Pyrolyse du dodécanol en présence de nickel Raney	12
V. Mode de préparation de l'undécane.	13
VI. Identification de l'undécane obtenu	14
VII. Conclusions.	15

DEUXIÈME PARTIE

Pyrolyse de l'undécane.

CHAPITRE II

<i>Bibliographie</i>	17
--------------------------------	----

CHAPITRE III

<i>Description des expériences</i>	42
I. Appareillage, choix du catalyseur et mode opératoire	42
A. Description des appareils de pyrolyse	42
B. Mesure des températures	45
C. Réglage du débit et quantité de liquide mis en œuvre	45
D. Choix du catalyseur et mode opératoire.	45
II. Méthodes d'analyse	48
A. Fraction liquide	48
a) Déterminations physiques	48
b) Déterminations chimiques	48
B. Fraction gazeuse	56

CHAPITRE IV

III. Exposé des résultats de la pyrolyse de l'undécane	56
A. Etude d'ensemble des produits liquides et gazeux recueillis. Variation de la proportion du liquide condensé et du gaz recueilli en fonction de la température et du catalyseur.	56
B. Etude des produits liquides	62
a) Variation de la densité du liquide brut en fonction de la température et du catalyseur	62
b) Variation de l'indice de réfraction	63
c) Variation de l'indice d'iode	64
d) Variation de la proportion relative des hydrocarbures saturés, non saturés aromatiques et non saturés éthyléniques	65
e) Courbes de distillation	66
C. Etude des produits gazeux.	67
a) Variation de la proportion d'hydrogène dans les gaz en fonction de la température et du catalyseur	67
b) Variation de la proportion du méthane	68
c) Variation de la proportion de l'éthylène	70
d) Variation de la proportion des hydrocarbures éthyléniques supérieurs	71

e) Variation de la proportion des hydrocarbures saturés supérieurs	72
f) Recherche de l'acétylène	73
g) Etude de la variation de l'activité de l'alumine activée en fonction du temps.	73
D. Etude du produit solide.	73

CHAPITRE V

IV. Interprétation des résultats	75
V. Conclusions.	86

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**La théorie des radicaux libres
et ses applications récentes.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 14 Mai 1941.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Doyen de la Faculté des Sciences
chargé des fonctions
de Recteur de l'Académie de Paris,*

CH. MAURAIN.

